

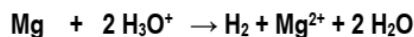
## Exercices – Cinétique chimique au bac S1

### Exercice n°1 :

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

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  $C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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  $V_{\text{H}_2}$  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
$V_{\text{H}_2}$ (mL)	0	11,52	19,20	26,40	33,12	38,00	41,52	45,30	48,00
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (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  $\text{H}_3\text{O}^+$  présents dans le milieu réactionnel à chaque instant, est donnée par la relation :  $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \left(5 - \frac{V_{\text{H}_2}}{12}\right) 10^{-3} \text{ mol}$ ;  $V_{\text{H}_2}$  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  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$  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  $t_1 = 40 \text{ s}$ . En déduire la vitesse de disparition du magnésium à la même date en  $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ . **(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 :

Le dihydrogène est considéré comme un combustible possédant une haute énergie non polluante. Il peut être synthétisé au laboratoire par action des acides sur quelques métaux.

Le but de cet exercice est le suivi de l'action de l'acide sulfurique sur le zinc par mesure de la pression.

**Données :**

- Tous les gaz sont considérés comme parfaits ;
- Toutes les mesures ont été faites à la température  $t = 25^\circ\text{C}$  ;
- On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits :  $P\cdot V = nRT$  où  $P$  est la pression du gaz,  $V$  son volume,  $n$  la quantité de matière et  $T$  la température absolue et  $R=8,31 \text{ (SI)}$
- La masse molaire atomique du zinc :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On modélise la réaction du zinc (Zn) avec une solution d'acide sulfurique ( $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ), par l'équation chimique suivante :  $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un ballon de volume constant  $V = 1 \text{ L}$ , de la poudre de zinc de masse  $m = 0,6 \text{ g}$ . On y verse à l'instant  $t_0 = 0$ , un volume  $V_a = 75 \text{ mL}$  de la solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire en ions hydronium  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A l'aide d'un capteur de pression, on mesure la pression  $P$  à l'intérieur du ballon, à chaque instant  $t$ .

2.1- Soient  $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $n_i(\text{Zn})$  les quantités de matière initiales respectivement des ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et du Zinc ( $\text{Zn}$ ). Calculer  $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $n_i(\text{Zn})$ . **(0,5 pt)**

2.2- Déterminer le réactif limitant et en déduire la quantité de matière maximale  $x_{\text{max}}$  de dihydrogène produit par la réaction. **(0,5 pt)**

2.3- Par application de la loi des gaz parfaits, établir l'expression de la quantité de matière  $x(t)$  de dihydrogène produit par la réaction à un instant  $t$  en fonction de  $R$ ,  $T$ ,  $V$  et  $\Delta P$ , où  $\Delta P = P - P_0$ , avec  $P_0$  la pression initiale mesurée à l'instant  $t_0 = 0$  et  $P$  la pression mesurée à l'instant  $t$ . **(0,5 pt)**

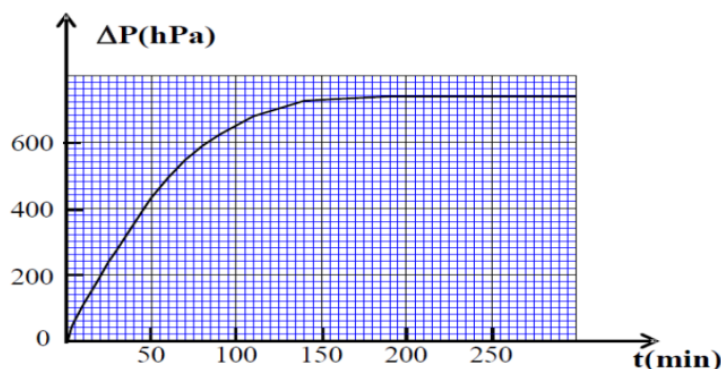
2.4- Soit  $\Delta P_{\text{max}} = P_{\text{max}} - P_0$  la variation maximale de la pression et  $P_{\text{max}}$  la pression maximale mesurée.

Etablir la relation :  $x(t) = x_{\text{max}} \frac{\Delta P}{\Delta P_{\text{max}}}$  **(0,25 pt)**

2.5- Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre, traduisant les variations de  $\Delta P$  en fonction du temps.

2.5.1-Trouver graphiquement la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . **(0,5 pt)**

2.5.2-Déterminer la vitesse moyenne d'apparition du dihydrogène entre les dates  $t = 0$  et  $t = 100$  min. **(0,75pt)**



### Exercice n°3 :

On traite une masse  $m = 2,0$  g de carbonate de calcium par un volume  $V = 100$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C = 100$  mmol.L<sup>-1</sup>.

L'équation bilan de la réaction est :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$

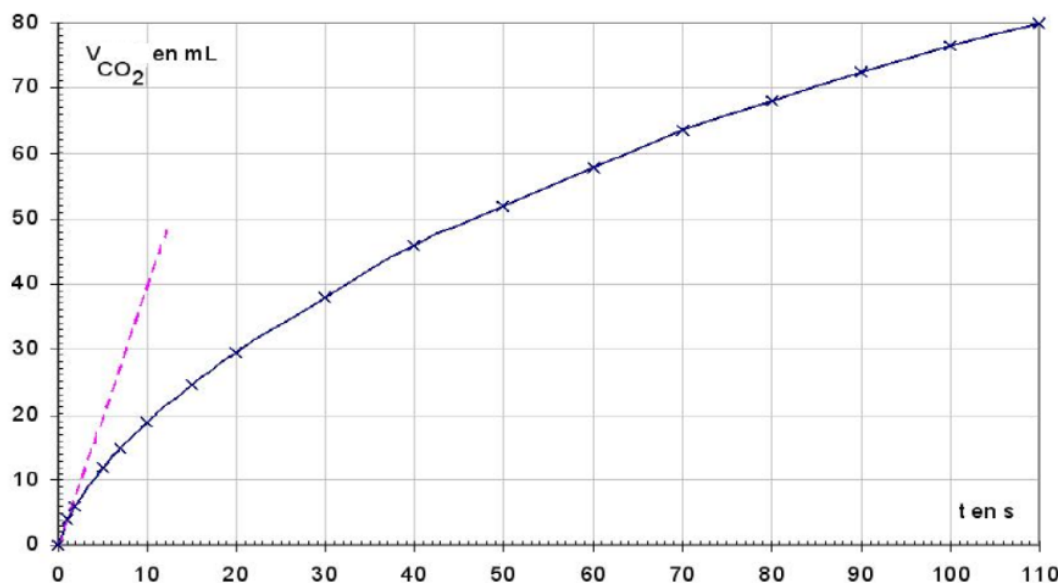


Figure 1.

Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  formé est récupéré grâce à un montage approprié. Son volume noté  $V(\text{CO}_2)$  est mesuré à la température  $T = 293$  K et sous la pression  $P = 101,3$  kPa. Le graphe donnant les variations du volume de dioxyde de carbone en fonction du temps est donné par la courbe de la figure 1.

On désigne par  $x$  le nombre de mole de  $\text{CaCO}_3$  ayant réagi à chaque instant.

2.1 Exprimer  $V(\text{CO}_2)$  en fonction de  $x$ , de la température  $T$  et de la pression  $P$ . **(0,5 point)**

2.2. Montrer que l'expression de la vitesse volumique de formation de  $\text{CO}_2$  en fonction de  $V(\text{CO}_2)$ , de la température

$T$ , de la pression  $P$  et du volume  $V$  de la solution est :  $v = \frac{p}{RTV} \cdot \frac{dV(\text{CO}_2)}{dt}$  où  $R$  est la constante du gaz parfait **(0,5 point)**

2.3. Déterminer graphiquement la vitesse volumique de formation de  $\text{CO}_2$  à l'instant  $t = 0$  en mmol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. La tangente à la courbe à l'instant  $t = 0$  est tracée en pointillé sur la figure **(0,5 point)**

2.4. Déterminer le temps de demi-réaction. **(0,75 point)**

2.5. Déterminer la concentration en ions calcium dans la solution au temps de demi-réaction. **(0,25 point)**

Données:  $R = 8,314$  SI ; Masses molaires atomiques en g/mol :  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{Ca}) = 40$

**Exercice n°4 :**

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 indiqué ci-après.

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 <sup>-1</sup>												

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

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

**2.3**- L'équation bilan complète de la réaction de saponification s'écrit :



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

$$[\text{ester}] = \frac{0,01 \cdot V_a}{5} \text{ en mol/L avec } V_a \text{ en mL.} \quad (0,25 \text{ point})$$

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

**2.3.3**- Tracer la courbe représentative de la concentration de l'ester en fonction du temps :  $[\text{ester}] = f(t)$ . (0,5 point)

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

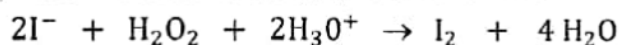
**2.4**- Le groupe d'élèves s'intéresse à la vitesse de la réaction.

**2.4.1**- 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)

**2.4.2**- 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. (0,5 point)

**Exercice n°5 :**

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-$  par l'eau oxygénée en milieu acide. L'équation-bilan de cette réaction lente et totale est :



A la température de 25°C, on réalise une solution contenant initialement  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol d'eau oxygénée,  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions iodure et de l'acide sulfurique en excès (expérience 1).

Le tableau ci-dessous traduit l'évolution du système chimique :

t(min)	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$n(\text{I}_2) 10^{-4}$ mol	0	0,7	1,1	1,6	1,9	2,1	2,25	2,35	2,4	2,45

**1.1**- Tracer le graphe  $n(\text{I}_2) = f(t)$  Echelle : 1 cm pour 1 min et 2 cm pour  $0,5 \cdot 10^{-4}$  mol (0,5 pt)

**1.2**- Vers quelle valeur limite tend la quantité de matière de diiode ? Justifier. (0,25 pt)

**1.3**- Déterminer la vitesse de formation du diiode aux dates  $t_1 = 2$  min et  $t_2 = 8$  min. Quelle est alors la vitesse de disparition des ions iodure pour ces deux dates? Comment évolue cette vitesse en fonction du temps ? Justifier. (01 pt)

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

**1.5**- Dans le but d'étudier l'effet de certains facteurs cinétiques sur l'évolution du système

réactionnel, on réalise deux autres expériences (expériences 2 et 3). Les conditions dans lesquelles les expériences 1, 2 et 3 ont été réalisées sont résumées dans le tableau ci-dessous. Le volume du mélange réactionnel est maintenu constant dans les 3 expériences.

	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$ initial	$n(\text{I}^-)$ initial	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$ initial	Température
expérience (1)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ mol	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mol	en excès	25 °C
expérience (2)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ mol	$5 \cdot 10^{-4}$ mol	en excès	25 °C
expérience (3)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ mol	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mol	en excès	35 °C

A partir de ce tableau préciser, en le justifiant, si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

(4 x 0,25 pt)

**1.5.1-** Le temps de demi-réaction de l'expérience(2) est plus grand que celui de l'expérience (1).

**1.5.2-** La vitesse de formation du diiode à l'instant  $t_1$  de l'expérience (3) est plus grande que celle de l'expérience (1) au même instant.

**1.5.3-** A la fin de la réaction, la quantité de diiode formée est la même dans les 3 expériences.

**1.5.4** Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  jouent le rôle de catalyseur dans chacune des trois expériences.

Exercice n°6 :

Les esters ont généralement une odeur agréable et sont souvent utilisés en parfumerie ; ce qui justifie la préparation par synthèse d'un certain nombre de ces esters.

Le butanoate de pentyle est un ester qu'on peut préparer par action d'un acide carboxylique A sur un alcool B.

Données : masse volumique de l'acide carboxylique A :  $\rho_A = 0,96 \text{ g.mL}^{-1}$ ,

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

**2-1** Ecrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique A et de l'alcool B. Nommer les. (0,5 pt)

**2-2** Ecrire l'équation-bilan de cette réaction avec les formules semi-développées de A et B. (0,25 pt)

**2-3** On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de synthèse du butanoate de pentyle.

Pour ce faire, on réalise à froid un mélange contenant 15,6 mL de A pur, 0,18 mol de B pur et quelques millilitres d'une solution concentrée d'acide sulfurique qu'on répartit ensuite dans des ampoules.

**2-3-1** Préciser le rôle de l'acide sulfurique introduit dans le mélange. (0,25 pt).

**2-3-2** Le mélange réalisé est-il dans les proportions stœchiométriques ? Justifier la réponse. (0,25 pt)

**2-3-3** On maintient à froid une des ampoules et, à la date  $t_0 = 0$ , on plonge les autres dans un bain-marie de température 50°C. A différentes dates, on dose la quantité d'acide présente dans une ampoule par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré. L'équivalence du dosage est obtenue pour un volume V de solution d'hydroxyde de sodium versé.

**2-3-3-1** Soit  $V_0$  le volume de soude versée à l'équivalence du dosage de l'ampoule maintenue à froid (à  $t_0 = 0$ ). Ecrire la relation entre  $V_0$ , la concentration C, les quantités de matière  $n_0$  d'acide carboxylique et  $n_s$  d'acide sulfurique présentes dans l'ampoule. (0,5 pt)

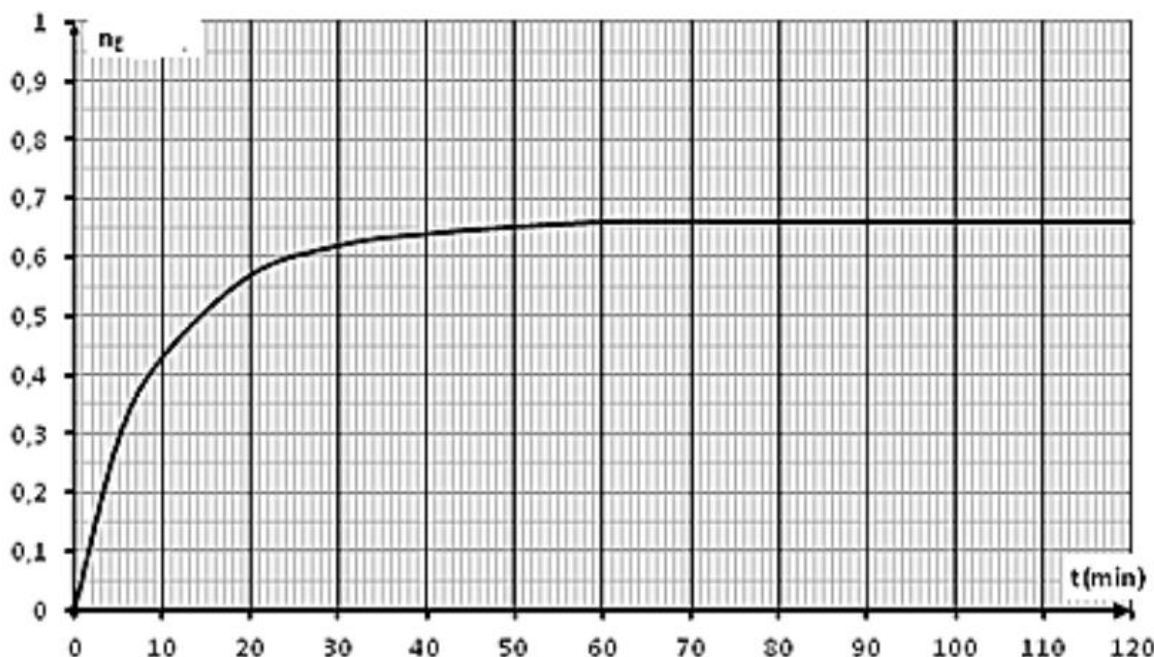
**2-3-3-2** Ecrire à nouveau la relation entre le volume V d'acide versé à l'équivalence du dosage d'une ampoule à une date quelconque t, la concentration C, les quantités de matière n d'acide carboxylique et  $n_s$  d'acide sulfurique présentes à cet instant dans l'ampoule considérée. En déduire que la quantité d'ester formée par mol d'acide éthanóique à la date t peut s'écrire :  $n_E = \frac{C(V_0 - V)}{n_0}$ . (0,25 pt).

**2-3-3-3** Pour des valeurs données de C et  $V_0$  on obtient la courbe représentative de  $n_E$  en fonction du temps (figure 1, page 4).

a) Déterminer le taux d'estérification de l'alcool. (0,25 pt).

b) Rappeler la relation définissant la vitesse instantanée de formation de l'ester.

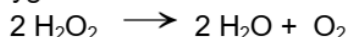
c) Peut-on déterminer à un instant donné, à l'aide de la courbe  $n_E = f(t)$ , la vitesse instantanée de formation de l'ester ? Si oui, déterminer graphiquement cette vitesse aux dates  $t_0 = 0$  ;  $t_1 = 30 \text{ min}$  et à  $t_2 = 100 \text{ min}$ . (0,75 pt).



**Exercice n°7 :**

L'eau oxygénée est un produit qui présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. Le plus souvent ce produit est utilisé comme agent de blanchiment. L'eau oxygénée a également des vertus stérilisantes et désinfectantes.

La décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente représentée par l'équation-bilan suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit de l'eau oxygénée dans un ballon avec du chlorure de fer III (qui sert de catalyseur) de façon à obtenir une solution dont la concentration molaire initiale en eau oxygénée est de  $6 \text{ mmol.L}^{-1}$ . La température est maintenue constante. On effectue des prélèvements réguliers, qui sont ensuite dosés par une solution titrée de permanganate de potassium en milieu acide. Les mesures réalisées ont permis de tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'eau oxygénée restante en fonction du temps (document 1).

**2.1.** Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage sachant que les couples oxydants-réducteurs mis en jeu sont :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . **(0,5 pt)**

**2.2.** Définir la vitesse volumique de disparition  $v(t)$  de l'eau oxygénée à la date  $t$ . Déterminer graphiquement sa valeur à l'instant  $t = 0$ . **(0,5 pt)**

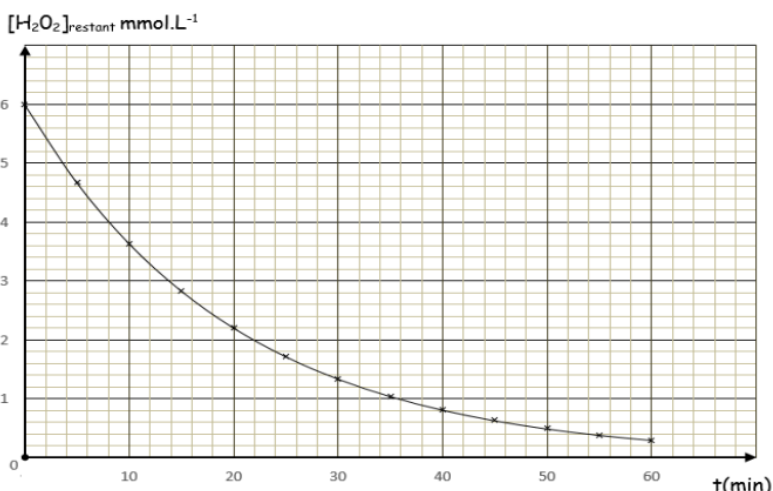
**2.3** Déterminer le temps de demi-réaction et la valeur de la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée à cette date **(0,5 pt).**

**2.4** Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier cette évolution. **(0,5 pt)**

**2.5.** On cherche à déterminer une relation simple entre la vitesse instantanée volumique de disparition de l'eau oxygénée et sa concentration molaire dans le milieu réactionnel.

**2.5.1.** Dans les conditions de l'expérience la concentration instantanée  $C_t$  en eau oxygénée évolue conformément à la relation  $C_t = C_0 e^{-Kt}$  où  $C_0$  est la concentration d'eau oxygénée à la date  $t = 0$  et  $K$  une constante.

Etablir la loi de variation  $v(t)$  de la vitesse de disparition en fonction du temps  $t$ . **(0,5 pt)**



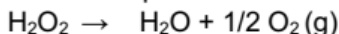
Document 1

**2.5.2.** Tenant compte de la valeur trouvée à la question 2.2, calculer K. En déduire une relation simple entre la vitesse de disparition  $v(t)$  et la concentration  $C_t$  de l'eau oxygénée à l'instant t. En utilisant ce résultat, calculer la valeur de  $v(t)$  à  $t = 14$  min. **(0,5 pt)**

**Exercice n°8 :**

Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  connu sous le nom d'eau oxygénée est un agent de blanchiment et de désinfection dans l'industrie pharmaceutique.

En solution aqueuse, l'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction totale d'équation :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde d'hydrogène des prélèvements de volume  $V_0 = 10$  mL échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On désigne par C la concentration molaire volumique en  $H_2O_2$  à un instant t et  $C_0$  sa concentration initiale.

**1.1** La réaction support du dosage est :  $2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 14H_2O$ .

Montrer que la concentration C en  $H_2O_2$  à un instant t et le volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par : **(0,75 pt)**

**1.2** Le graphe ci-contre donne les valeurs du volume  $V_1$  de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence (figure 1).

**1.2.1** Définir la vitesse volumique de disparition  $v(t)$  de l'eau oxygénée à l'instant t puis l'exprimer en fonction de  $V_0$ ,  $V_1$  et  $C_1$ . **(0,5 pt)**

**1.2.2** Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphe, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 25$  s. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse. **(0,75 pt)**

**1.2.3** On admet que la vitesse  $v(t)$  est de la forme  $v(t) = k.C(t)$ , relation où k est une constante positive. Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression :  $C(t) = C_0.e^{-kt}$  **(0,25 pt)**

**1.2.4** Déduire de la courbe la valeur de la constante k. **(0,25 pt)**

**1.2.5** Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. **(0,5 pt)**

**NB :** le graphe n'est pas à rendre avec la feuille de copie ; toutefois on expliquera succinctement l'exploitation qui en est faite pour répondre aux questions.

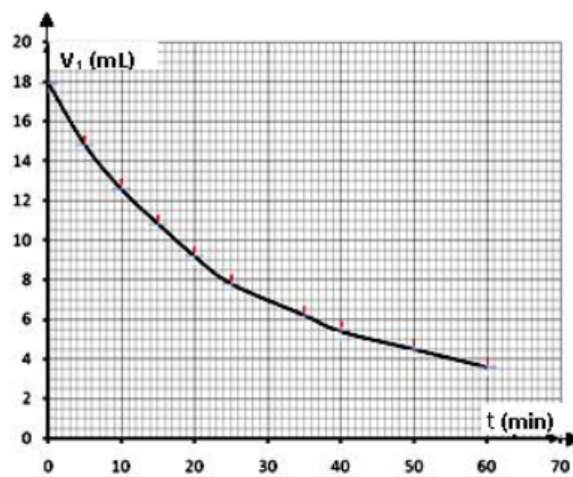


Figure 1