



**SERIE D'EXERCICES SUR C4: CINETIQUE CHIMIQUE**

**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 <sup>-1</sup> )														

- 1/ Montrer que [ester] = 10 ×  $n_e$  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 [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  $\text{Fe}^{2+}$  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 <sub>2</sub> ) (mL)	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,56
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>restante</sub> .10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	6,6					

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

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

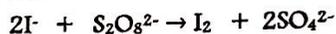
- b/ Tracer la courbe  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restante}} = f(t)$ .
  - c/ Définir la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène. A quelle date cette vitesse est maximale ?
  - d/ Déterminer graphiquement en (mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) la vitesse volumique instantanée 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 de 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 dioxygène et de disparition de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En déduire la vitesse de formation du dioxygène à la date  $t = 15 \text{ min}$ .

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  $C_1 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = 100\text{mL}$  d'une solution  $S_2$  de peroxodisulfate de potassium ( $2K^+$ ;  $S_2O_8^{2-}$ ) et de concentration molaire  $C_2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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



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

b/ Déterminer les concentrations initiales des ions iodures ( $I^-$ ) et peroxodisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) dans le mélange initial.

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

2/ Une méthode appropriée permet de suivre l'évolution de la concentration des ions  $S_2O_8^{2-}$  restantes dans le mélange, dont la température est maintenue constante. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

$[S_2O_8^{2-}] \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	20	17	14	12	10,5	8,1	7	6,1	5,6	5,2	5,1	5	5
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Tracer la courbe représentant la variation de  $[S_2O_8^{2-}]$  en fonction du temps.

Echelle: abscisse: 1cm  $\rightarrow$  10 min ; ordonnée: 1cm  $\rightarrow$   $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3/a/ Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$ .

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  $S_2O_8^{2-}$  aux dates  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 30$  min. En déduire le sens de l'évolution de la vitesse volumique instantanée de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  au cours du temps.

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

4/ Déterminer la vitesse moyenne volumique de disparition des ions  $S_2O_8^{2-}$  entre  $t_0 = 0$  et  $t_2 = 90$  min.

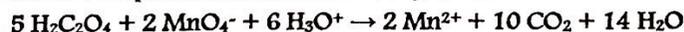
5/ Déterminer graphiquement le temps de demi réaction.

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:

On veut étudier la réaction d'oxydation autocatalysée de l'acide éthanedioïque  $H_2C_2O_4$  ou acide oxalique par les ions permanganate  $MnO_4^-$  en milieu acide.

A la date  $t = 0$ s, on mélange rapidement dans un bécher  $V_1 = 50 \text{ cm}^3$  d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  avec  $V_2 = 50 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide éthanedioïque de concentration  $C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'équation de la réaction d'oxydoréduction est:



1/ 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  $CO_2/H_2C_2O_2$  sur l'échelle des potentiels standard d'oxydoréduction.

2/ Calculer le nombre de moles d'ions permanganate  $MnO_4^-$  initialement présent dans le mélange.

3/ Calculer la concentration des ions  $MnO_4^-$  dans le mélange initial.

4/ Le nombre de mole d'ions permanganate nécessaire pour oxyder tout l'acide oxalique est-il suffisant?

Si non calculer le nombre de moles d'acide oxalique qui n'a pu être oxydé au cours de la réaction.

5/ La mesure de la concentration des ions  $Mn^{2+}$  à différentes dates  $t$  a conduit aux résultats suivants:

t en s.	0	60	120	150	180	210	240	255	270	285	300	315	330	360	390	420
$[Mn^{2+}] \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	0	1	3	4	5,5	7	11,5	15,5	22	33	44	47	49	49,5	50	50

a/ Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions  $Mn^{2+}$  en fonction du temps.

Echelles : en abscisses 1cm pour 30s ; en ordonnées 1cm pour  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

b/ Définir la vitesse instantanée volumique de formation des ions  $Mn^{2+}$  et déterminer graphiquement sa valeur aux dates  $t_1 = 120$ s,  $t_2 = 270$ s et  $t_3 = 330$ s.

Comment varie la vitesse instantanée volumique de formation de l'ion  $Mn^{2+}$  au cours du temps?

Quel phénomène physique met-on en évidence? Interpréter l'allure de la courbe.