

## Série d'exercices sur cinétique chimique

### Exercice n°1 :

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume  $V = 200$  mL. Avec cette solution on remplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à 37°C.

Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan :



A des dates données, on dose les ions manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
[Mn <sup>2+</sup> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

**1.1** Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.

**1.2** Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps.

Echelle : 1 cm pour 2 min et 1 cm pour 0,3.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

**1.3** Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates

$t_1 = 9$  min et  $t_2 = 19$  min.

**1.4** Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation des ions manganèse et de disparition des ions fer (II). En déduire les vitesses de disparition des ions fer (II) aux dates  $t_1 = 9$  min et  $t_2 = 19$  min.

**1.5** Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré. A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ? On donne : masse molaire atomique :  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Exercice n°2 :

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<sup>-3</sup>.

Le groupe prélève des volumes  $V_1$  et  $V_2$  respectivement d'acide éthanoïque et de propan-1-ol 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 gouttes 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.

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

1.3 Déterminer les volumes  $V_1$  et  $V_2$  initialement mélangés.

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

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

$t_1 = 25$  min ;  $t_2 = 40$  min ;  $t_3 = 75$  min. Comparer ces vitesses.

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

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 ?

On donne les masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(H) = 1

### **Exercice n°3 :**

*L'acétate d'éthyle est un liquide, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester résultant de l'éthanol et de l'acide acétique utilisé principalement comme solvant.*

A la date t = 0, on mélange 10 mL d'éthanoate d'éthyle de concentration molaire 0,02 mol/L et 10 mL d'hydroxyde de sodium de concentration molaire 0,02 mol/L. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction qui se produit, pour cela on détermine les concentrations molaires résiduelles des ions hydroxydes à certaines dates en dosant des prélèvements effectués sur le mélange.

T(min)	0	3	5	7	10	15	21	25
[OH <sup>-</sup> ](mmol.L <sup>-1</sup> )	10	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
[CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ](mmol.L <sup>-1</sup> )								

2-1). Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. Donner les caractéristiques de cette réaction.

2-2). Comment nomme-t-on ce type de réaction ?

2-3). Montrer que la concentration molaire des ions hydroxydes dans le mélange à l'instant initial t = 0 est [OH<sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 10.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> = 10 mmol.L<sup>-1</sup>.

2-4). Montrer que la concentration des ions éthanoates dans le mélange à l'instant t est

[CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] = [OH<sup>-</sup>]<sub>0</sub> - [OH<sup>-</sup>]. Recopier et compléter le tableau.

2-5). Tracer la courbe donnant la concentration molaire des ions éthanoate en fonction du temps.

2-6). En déduire la vitesse de formation des ions éthanoate aux dates : t<sub>1</sub> = 7 min, t<sub>2</sub> = 15 min.

2-7). Justifier qualitativement l'évolution de la vitesse.

2-8). Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

### **Exercice n°4 :**

On se propose d'étudier la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sous l'action des ions iodures (I<sup>-</sup>) en présence d'acide sulfurique ; transformation considérée comme lente mais totale. On donne les potentiels standards des deux couples redox mis en jeu :

**E°(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) = 1,77 V et E°( I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> ) = 0,54 V.**

2-1/ Montrer que l'équation bilan de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :



2-2/ A la date t = 0s, on mélange V<sub>1</sub> = 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium (K<sup>+</sup> ; I<sup>-</sup>) de concentration C<sub>1</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup> acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès et V<sub>2</sub> = 2,0 mL d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de concentration C<sub>2</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

2-2-1/ Le mélange initial est-il stœchiométrique ? Sinon quel est le réactif limitant ?

2-2-2/ En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée [ I<sub>2</sub> ]<sub>∞</sub>.

2-3/ Le graphe ci-dessous en annexe représente l'évolution de la concentration en diiode formée [ I<sub>2</sub> ] en fonction du temps.

2-3-1/ Définir la vitesse instantanée volumique de formation du diiode.

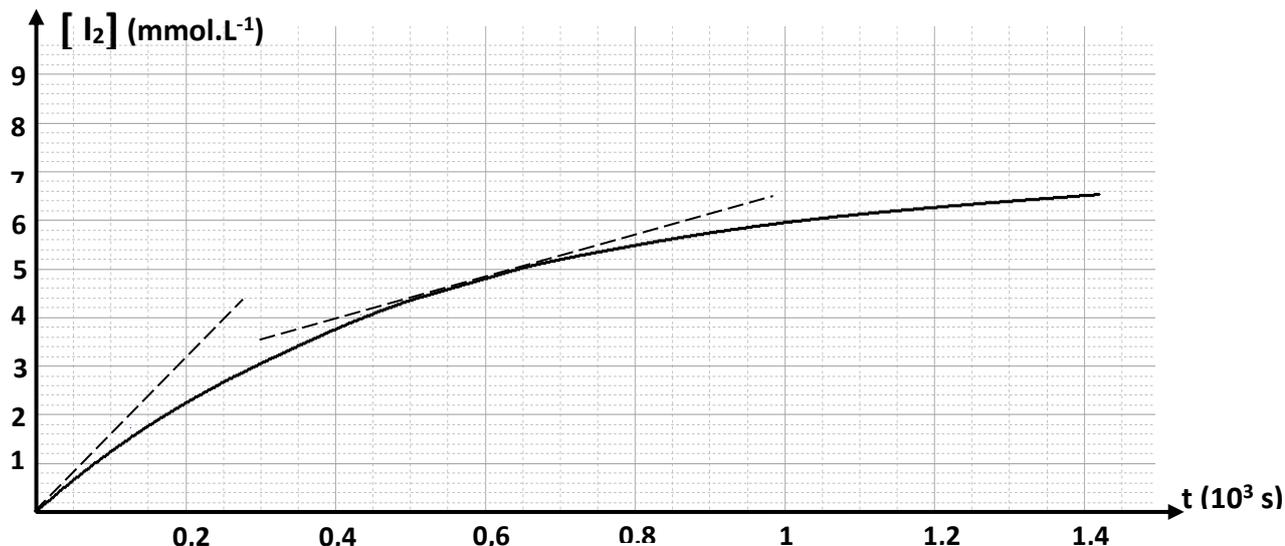
2-3-2/ Calculer cette vitesse aux instants t<sub>0</sub> = 0 et t<sub>1</sub> = 10 min. Conclure

2-4/ A partir de la courbe ci-dessous en annexe, donner l'allure de la courbe de disparition l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

2-5/ On reprend l'expérience précédente avec une nouvelle solution d'iodure de potassium (K<sup>+</sup> ; I<sup>-</sup>) de concentration C'<sub>1</sub> = 0,20 mol.L<sup>-1</sup> tout en conservant les mêmes volumes de réactifs et la concentration molaire de la solution d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

2-5-1/ Dire, en justifiant la réponse, si la valeur limite  $[I_2]_{\infty}$  trouvée à la question 2-2-2 est modifiée.

2-5-2/ La vitesse de formation de diiode est-elle modifiée ? Justifier.



### Exercice n°5 :

On dissout 1,85g d'un acide carboxylique saturé A, renfermant n atomes de carbone dans 250mL d'eau. On obtient une solution acide S<sub>A</sub> de concentration molaire C<sub>A</sub>.

2.1. Exprimer C<sub>A</sub> (en mol/L) en fonction de n.

2.2. On dose 10mL de cette solution par 20mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C<sub>B</sub>=5.10<sup>-2</sup> mol/L en présence de phénolphtaléine. Calculer C<sub>A</sub>. En déduire n et préciser la formule semi-développée de l'acide.

2.3. On fait réagir cet acide avec un alcool B, de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, en présence d'acide sulfurique. Il se forme uniquement un ester E et de l'eau. La molécule de l'alcool B a une chaîne carbonée ramifiée ; elle peut également subir une oxydation ménagée.

2.3.1. Donner les formules semi-développées de l'alcool B et de l'ester E.

2.3.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide A et l'alcool B et nommer le produit organique E obtenu.

2.4. On étudie maintenant le déroulement de la réaction d'estérification directe précédente en dosant toutes les heures l'acide restant. Les résultats sont les suivants.

T (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n <sub>acide</sub> (10 <sup>-3</sup> mol)	2,5	1,60	1,18	1,04	0,96	0,94	0,92	0,91	0,91	0,91

2.4.1. Tracer sur papier millimétré la courbe n = f(t).

2.4.2. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique entre le début de la réaction et la date t<sub>1</sub> = 4h.

2.4.3. Définir la vitesse de disparition de l'acide à la date t. Calculer cette vitesse aux dates t<sub>0</sub> = 0h et t<sub>1</sub> = 4h. Justifier l'évolution cette vitesse au cours du temps.

2.4.4. Définir le temps de demi-réaction puis le déterminer graphiquement.

2.4.5. A partir de quelle date peut-on dire que l'équilibre est atteint. En déduire le pourcentage d'acide estérifié.

### Exercice n°6 :

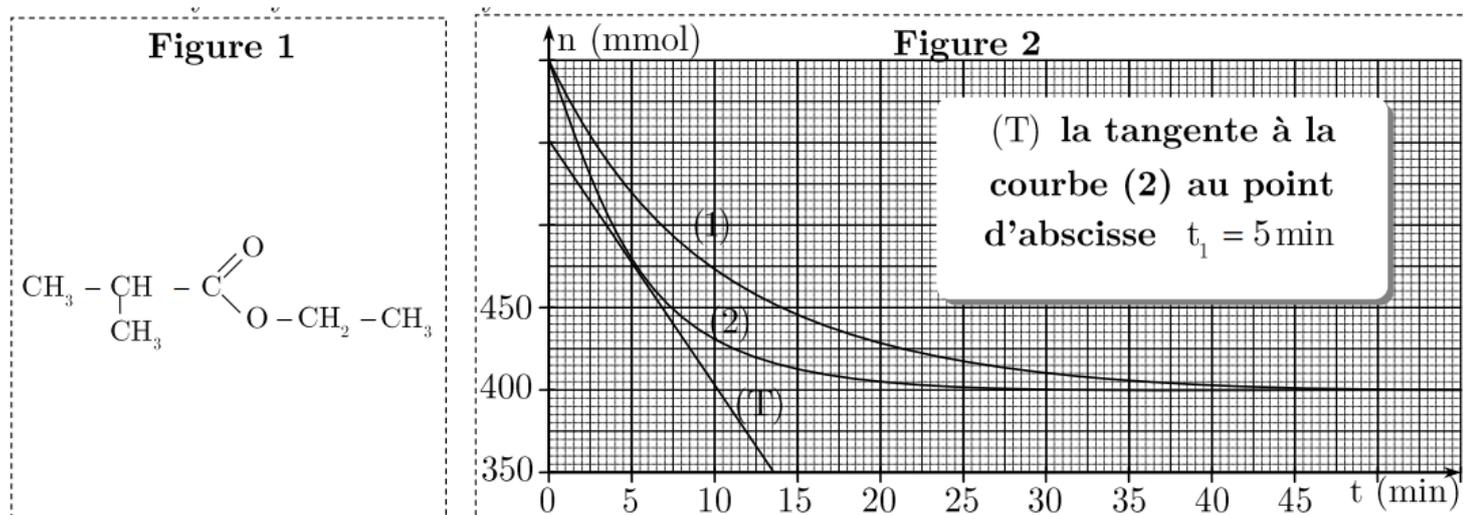
Le 2-méthylpropanoate d'éthyle (figure 1) est un ester à odeur de fraise. L'hydrolyse de cet ester, noté E, conduit à la formation d'un acide et d'un alcool.

On réalise deux mélanges équimolaires de l'ester E et d'eau. Le volume de chaque mélange V<sub>0</sub>. Les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous représentent l'évolution au cours du temps de la quantité de matière de l'ester E à une même température. L'une des deux courbes est obtenue en réalisant cette hydrolyse sans catalyseur.

1. Ecrire en utilisant les formules semi-développées, l'équation bilan de la réaction qui se produit.

2. Donner les caractéristiques de cette réaction.

- Déterminer graphiquement le temps de demi - réaction dans le cas de la transformation correspondant à la courbe (1).
- Indiquer en justifiant la réponse la courbe correspondant à la réaction d'hydrolyse sans catalyseur.
- En utilisant la courbe (2) déterminer en mmol.min<sup>-1</sup> la vitesse de disparition de l'ester à l'instant t<sub>1</sub> = 5 min.



**Exercice n°7 :**

« 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<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> est obtenu par action d'un acide carboxylique (D) sur un alcool à chaîne

carbonée saturée (A) de masse molaire 60 g.mol<sup>-1</sup>. 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. 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.

1.2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification

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<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Le mélange est réparti dans sept (7) tubes contenant chacun un volume V = 10 cm<sup>3</sup>. 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<sub>a</sub> = 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. La détermination du volume V<sub>a</sub> 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 <sub>a</sub> (cm <sup>3</sup> )	8,55	7,40	6,80	6,45	6,20	6,00	6,00
[Alcool] (10 <sup>-3</sup> mol/L)							

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

$$[\text{Alcool}] = C - \frac{C_a V_a}{V}$$

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 → 1 min ; 1 cm → 0,5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

1.3.3 Définir la vitesse instantanée volumique de formation de l'alcool

1.3.4 Déterminer graphiquement les vitesses de formation de l'alcool aux dates t<sub>1</sub> = 3 min et t<sub>2</sub> = 7 min.

Comment évolue cette vitesse de formation ? Préciser le facteur cinétique responsable de cette évolution ?

**Fin de la série**