



TD CINETIQUE CHIMIQUE

CHIMIE T C/D

**Exercice1 : 4points**

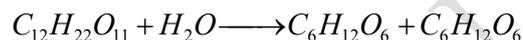
3.1. Un composé organique A a pour formule brute  $C_4H_{10}O$ . On réalise l'oxydation ménagée de 14.8 g du composé A. Il se forme un composé B et un composé D. Le composé B réagit avec le réactif de Schif. La totalité du composé D est neutralisée par 20 cm<sup>3</sup> d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium.

3.1.1. Quelles sont les fonctions chimiques des composés B, D et A ?

Quelles sont les formules semi-développées possibles pour le corps A ?

3.1.2. Déterminer la masse du composé D formé ainsi que la fraction du composé A transformée en D.

On donne en g.mol<sup>-1</sup>:  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_O = 16$



3.2. La réaction d'hydrolyse du saccharose s'effectue suivant le bilan :



On part d'une solution contenant dans 100 cm<sup>3</sup>, 34.2 g de saccharose. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	40	80	120	160	190	220
[saccharose hydrolysé] (en mol.L <sup>-1</sup> )	0	0.135	0.250	0.350	0.440	0.500	0.550

3.2.1. Calculer la concentration C, en mol.L<sup>-1</sup>, du saccharose restant à chaque instant.

3.2.2. Tracer la courbe donnant  $C = f(t)$ . Echelles :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{en abscisse : } 0,5\text{cm pour } 10\text{ min} \\ \text{en ordonnée : } 1\text{cm pour } 0,1\text{mol/l} \end{array} \right.$

3.2.3. Déterminer la vitesse de disparition du saccharose à la date t = 200 min.

3.2.4. Déterminer le temps de demi-réaction.

**Exercice2 : 4points**

Pour étudier une réaction d'estérification, on mélange 1 mol d'acide propanoïque, 2.0 mL d'acide sulfurique concentré et on complète le volume du mélange à 100 mL avec de l'éthanol. On chauffe ce mélange. A une date t donnée, on prélève v = 10 mL du mélange réactionnel, on refroidit et on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 4.0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $V_B$  le volume de soude versé à l'équivalence.

4.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide propanoïque avec la soude

4.2. Sachant que, pour réagir avec 2.0 mL d'acide sulfurique, il faut 18.0 mL de solution de soude, montrer que la concentration  $C_A$  de l'acide propanoïque présent à la date t dans le mélange a pour expression :

$C_A = 400 (V_B - 1,8 \cdot 10^{-3})$  avec  $V_B$  exprimé en L.

En déduire que la concentration C de l'ester à la date t a pour expression :  $C = 10 - 400 (V_B - 1,8 \cdot 10^{-3})$ .

4.3. Le tableau ci-dessous donne le volume  $V_B$  de soude à différentes dates :

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
$V_B$ (mL)	21.8	19.3	17.3	16.0	14.8	14.1	13.6	12.8	12.1	11.8

Tracer la courbe représentant la concentration C de l'ester en fonction du temps.

Déterminer la vitesse d'apparition de l'ester à t = 30 min.

**Exercice3 : 4,5points**

On prépare 200ml d'une solution S en mélangeant, à la date t=0s un volume  $V_1=100,0\text{ml}$  d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $C_1=0,40\text{mol/l}$  et un volume  $V_2=100,0 \text{ ml}$  d'une solution de peroxodisulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) de concentration  $C_2=0,036\text{mol/l}$ . La solution S, maintenue à température constante, se colore en raison de la formation de diiode par la réaction d'équation bilan :



On suit l'évolution de la réaction en déterminant par dosage la concentration du diiode formé à différents instants, on effectue des prélèvements que l'on dilue rapidement dans l'eau glacée.

Les mesures effectuées sont consignées dans le tableau ci-dessous :



TD CINETIQUE CHIMIQUE

CHIMIE T C/D

10	20	30	40	50	60	70	80	90	(t min)
7,5	11,4	13,7	15,2	16	16,4	16,7	16,9	17	$[I_2](10^{-3} \text{ mol/l})$

1) Pourquoi a-t-on maintenu la température de S constante et pourquoi avoir dilué chaque prélèvement dans l'eau glacée ?

2) Les couples redox intervenant dans la réaction de dosage sont :  $I_2 / I^- (E_0 = 0,62V)$  ;

$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} (E_0 = 0,09V)$

Ecrire les demi-équations électroniques et établir l'équation bilan de la réaction de dosage.

3) Tracer la courbe  $[I_2] = f(t)$ . Echelles :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{en abscisse : } 1\text{cm pour } 10 \text{ min} \\ \text{en ordonnée : } 1\text{cm pour } 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \end{array} \right.$

4) Définir et calculer la vitesse volumique de formation du diiode à la date  $t_1=10\text{min}$

En déduire la vitesse volumique de disparition des ions iodures à la même date.

5) Calculer les concentrations initiales des ions iodures et peroxodisulfate dans la solution S et vérifier qu'au-delà de 90 min, la réaction est pratiquement terminée. Déterminer alors le temps de demi-réaction.

**Exercice4 : 5points**

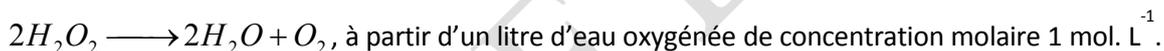
1. Dans un bêcher, on verse 200 ml de solution d'acide oxalique de formule semi-développée  $HO_2C - CO_2H$ , et quelques gouttes d'acide sulfurique. Lorsqu'on y ajoute un millilitre de solution de permanganate de potassium, de concentration  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , la décoloration a lieu au bout de 40s. Si on ajoute encore un millilitre de permanganate après la première décoloration, la deuxième décoloration se produit au bout de 25s.

N.B : On supposera qu'aucune variation de volume n'est observée lors du mélange.

a) Déterminer la vitesse moyenne de disparition de l'ion  $MnO_4^-$  à la première décoloration ; puis à la deuxième décoloration.

b) Comment varie cette vitesse ?

2. On se propose maintenant d'étudier la cinétique de la réaction suivante :



Pour cela, on mesure le volume  $V_{ox}$  du dioxygène dégagé à différents instants t, ce qui conduit au tableau suivant :

T (h)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$V_{ox}$ (l)	2,51	4,53	5,86	7,37	8,36	9,16
N (mol)						
$[H_2O_2] = 1-n$						

n représente le nombre de moles d'eau oxygénée disparues. On prendra le volume molaire  $V_m = 22,4 \text{ l}$ .

a) Exprimer en fonction de  $V_{ox}$ .

b) Compléter le tableau ci-dessus.

c) En utilisant un papier millimétré, tracer le graphe  $[H_2O_2] = f(t)$ . Echelles :  $\left\{ \begin{array}{l} 5\text{carreaux pour } 1\text{h} \\ 2\text{carreaux pour } 0,1\text{mol de } H_2O_2 \end{array} \right.$

d) En déduire la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  aux instants  $t_1 = 1\text{h}$  et  $t_2 = 3\text{h}$ .

- comment varie cette vitesse ?

**Exercice5 : 5points**

L'ion peroxodisulfate oxyde l'ion iodure suivant la réaction dont l'équation bilan s'écrit :



Le milieu réactionnel brunit progressivement du fait de la formation de la molécule de diode  $I_2$ .

On veut étudier la vitesse de formation de la molécule  $I_2$ . Pour cela, à la date  $t = 0\text{s}$ , on mélange un volume  $v_1$



**TD CINETIQUE CHIMIQUE**

**CHIMIE T C/D**

= 50 cm<sup>3</sup> de solution d'iodure de potassium et un volume v<sub>2</sub> = 50 cm<sup>3</sup> de peroxydisulfate de potassium.

A différentes dates t (Tableau ci-dessous), on prélève 10 cm<sup>3</sup> du milieu réactionnel ; Ce prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer et refroidi par de l'eau glacée. Les molécules de diiode contenues dans un prélèvement sont dosées à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium, (2Na<sup>+</sup> + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), de concentration molaire c = 2 x 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>, en présence d'empois d'amidon, réactif qui prend une couleur bleu foncé en présence de diiode I<sub>2</sub>. Pour chaque prélèvement, on note dans le tableau, le volume v de solution de thiosulfate de sodium nécessaire à la disparition complète des molécules I<sub>2</sub>.

t(min)	3	8	15	25	40	60
v (cm <sup>3</sup> )	3,5	7,5	11,4	14,8	17,3	18,1
[I <sub>2</sub> ]mol.l <sup>-1</sup>						

1. Comment s'aperçoit-on de la disparition complète des molécules I<sub>2</sub>?
2. Pourquoi chaque prélèvement est-il aussitôt refroidi par de l'eau glacée ?
3. Reproduire et compléter le tableau ci-dessus. Représenter graphiquement [I<sub>2</sub>] formé en fonction du temps sur le document 1 ci-joint.

Echelles : En abscisses : 1 carreau représente 4 minutes  
En ordonnées : 1 carreau représente 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>

4. Déterminer la vitesse de formation de la molécule I<sub>2</sub> à la date t<sub>1</sub> = 30 min.

**Exercice6 : 5points**

1. Définir les termes suivants :

- Vitesse moyenne de formation d'un corps
- Vitesse instantanée de formation.

2. On veut étudier la cinétique de la réaction entre le thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'acide chlorhydrique.

Pour cela, on verse 10 ml de solution d'acide chlorhydrique de concentration C = 5 mol.L<sup>-1</sup> dans 40 ml d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration C' = 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Il se dégage du dioxyde de soufre, et le mélange blanchit progressivement par formation du soufre solide.

- 2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

- 2.2 L'étude de l'évolution de la formation du soufre en fonction du temps conduit à la courbe

ci-contre, où n<sub>S</sub> représente la quantité de matière de soufre formé

- 2.2.1 Déterminer la valeur limite de n<sub>S</sub>

- Quel est le réactif en excès ?

- 2.2.2 Calculer la vitesse moyenne de formation du soufre (en mol.min<sup>-1</sup>) entre les instants t<sub>0</sub>= 0 et t<sub>1</sub>= 2 min

- 2.2.3 Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions hydroniums entre ces mêmes instants.

- 2.2.4 Calculer la vitesse instantanée de formation du soufre à la date t<sub>1</sub>= 2 min.

- 2.3 Avec une nouvelle solution d'acide chlorhydrique de concentration 3mol.L<sup>-1</sup>, on reprend l'expérience précédente, tout en conservant les mêmes volumes de réactifs et la concentration de la solution de thiosulfate de sodium.

- Dire, en justifiant la réponse, si la valeur limite trouvée à la question 2.2.1 est modifiée.

- La vitesse de formation du soufre est-elle également modifiée ?

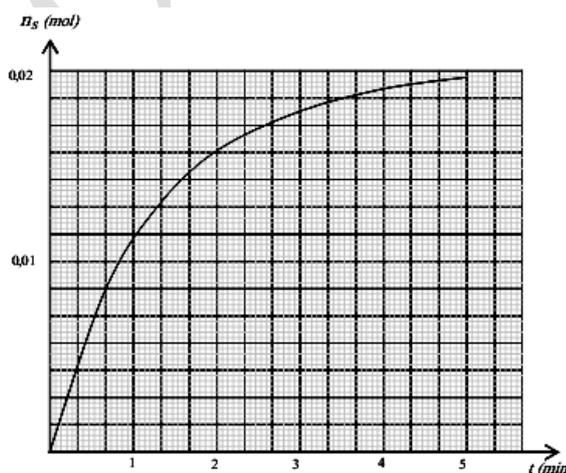
**Exercice7 : 5points**

On réalise un mélange d'une mole de propan-1-ol, d'une mole d'acide éthanoïque et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est réparti dans différents tubes placés dans une enceinte chauffée à température constante. A différents instants t, on retire un tube. On le refroidit, puis on dose la quantité d'acide restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium. On en déduit la quantité d'ester formé.

1. Quel rôle joue l'acide sulfurique ?

2. Pourquoi refroidit-on le mélange avant le dosage ?

3. 3.1. Faire le schéma annoté du dispositif expérimental permettant le dosage.





TD CINETIQUE CHIMIQUE

CHIMIE T C/D

3.2. Citer une règle de sécurité à respecter lors du dosage.

4. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (en h)	0	1	5	10	20	30	50	60	70
n <sub>1</sub> (en mol)	1	0,88	0,72	0,61	0,49	0,43	0,35	0,33	0,33
n <sub>2</sub> (en mol)									

Où n<sub>1</sub> représente la quantité de matière de l'acide éthanoïque, et n<sub>2</sub> la quantité de matière de l'ester.

4.1. Compléter la dernière ligne du tableau en calculant la quantité de matière de l'ester.

4.2. Tracer la courbe donnant la variation de la quantité de matière de l'ester, en fonction du temps. Echelle

1 cm pour 5h en abscisses

1 cm pour 0,1mol en ordonnées

4.3. A partir de la courbe, déterminer la quantité de matière de l'ester à la date t = 15h.

4.4. De même, à partir de cette courbe, déterminer la vitesse instantanée d'estérification à la date t = 5h.

**Exercice8 : 5points**

1. Définir les termes et expressions suivantes :

- Vitesse de disparition d'un réactif
- Catalyseur
- Catalyse homogène.

2. Comment varie la vitesse de formation d'un corps quand on fait décroître la concentration des réactifs ?

3.

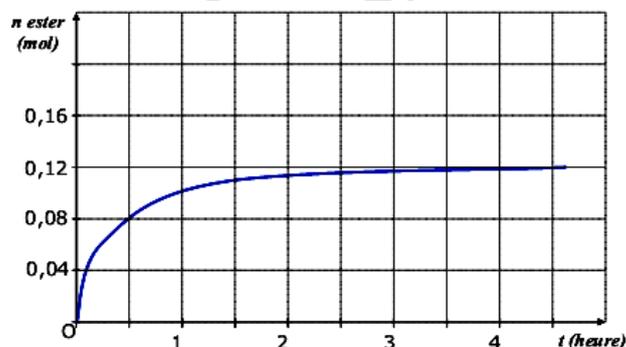
3.1 A propos de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et le butan-2-ol, accepter ou refuser chacune des affirmations suivantes, en commentant très brièvement la réponse :

- L'addition d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> augmente la vitesse de la réaction.
- Une augmentation de la température modifie la composition du mélange à l'équilibre.
- La réaction est rapide et totale, si on remplace l'acide éthanoïque par le chlorure d'éthanoyle.

3.2 La courbe d'estérification ci-dessous représente la quantité d'ester en fonction du temps.

3.2.1 Déterminer graphiquement, à la date t<sub>1</sub> = 1h la vitesse instantanée V<sub>1</sub> de la disparition de l'acide.

3.2.2 Calculer, à la date t<sub>2</sub> = 3h la vitesse instantanée V<sub>2</sub> de la disparition de l'acide.



**Exercice9 : 4points**

1. Donner un exemple de réaction lente.

2. A l'instant t = 0, on mélange 10<sup>-2</sup> mol d'hydroxyde de sodium et 10<sup>-2</sup> mol d'éthanoate d'éthyle dans l'eau distillée. On obtient ainsi une solution molaire aqueuse de 1l dans laquelle se produit progressivement une réaction chimique d'équation-bilan :  $CH_3COOC_2H_5 + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$ .

A différents instants t, on effectue des prélèvements qu'on dose par une solution d'acide chlorhydrique, afin de déterminer la quantité d'hydroxyde de sodium restante.

2.1 Montrer comment calculer la concentration molaire de l'éthanol formé dans chaque prélèvement du mélange réactionnel.

2.2 Les concentrations molaires d'éthanol obtenues aux différents instants t sont données dans le tableau suivant :

t (en min)	0	10	30	50	100	150	200	340
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH] x 10 <sup>-3</sup> (en mol/l)	0	2,0	4,3	5,55	7,15	7,9	8,35	8,95

2.2.1 Tracer la courbe donnant les variations de la concentration d'éthanol en fonction du temps t. Echelle : 1cm pour 20min et 1cm pour 10<sup>-3</sup> mol/l.

2.2.2 Déterminer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les instants t<sub>1</sub> = 30 min et t<sub>2</sub> = 50 min.

2.2.3 Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'éthanol à l'instant t = 100 min. Comment varie-t-elle au cours du temps ? Justifier cette évolution.