

SÉRIE 4 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

EXERCICE 1 : REVISION SUR LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

Les espèces en solution devraient être notées M(aq). Les espèces gazeuses devraient être notées G(g) et les espèces solides devraient être notées S(s). Pour simplifier les notations nous les noterons sans les indices respectifs (aq), (g) et (s).

1) Ecrire les demi-équations rédox relatives aux couples suivants :

$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$; $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ en milieu acide

H^+ / H_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ en milieu acide

I_2 / I^- ; $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ en milieu acide

2) On considère les couples suivants

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ ion peroxodisulfate / ion sulfate

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ion tétrathionate / ion thiosulfate

I_2 / I^- diiode / ion iodure

2.a-On verse une solution aqueuse de diiode (coloration brune) dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (incolore). Ecrire l'équation de la réaction et expliquer la décoloration observée.

2.b- On verse une solution de peroxodisulfate de potassium (incolore) dans une solution d'iodure de potassium (incolore). Ecrire l'équation de la réaction. Qu'observe-t-on?

EXERCICE 2 : OXYDATION DES IONS IODURES PAR L'EAU OXYGENEE

A la date $t = 0$, on introduit dans un erlenmeyer 5 mL d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $C_2 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique en excès. On donne les potentiels standard d'oxydoréduction : $E_1 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V}$ et $E_2 (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

1) Etablir l'équation de la réaction.

2) Calculer les concentrations initiales en ion iodure et en eau oxygénée. Quel est le réactif limitant ?

3) Le diiode formé colore en brun la solution. Sa concentration est donnée dans le tableau suivant :

| t en min | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{I}_2]$ en mmol.L^{-1} | 0,28 | 0,51 | 0,70 | 0,82 | 0,93 | 1,00 | 1,05 |

Tracer la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.

4) Déterminer la concentration $[\text{I}_2]_{\infty}$ du diiode au bout d'un temps infini.

5) Déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

6) Calculer la vitesse volumique moyenne de formation du diiode I_2 entre les dates $t_1 = 0 \text{ min}$ et $t_2 = 4 \text{ min}$.

7) Calculer la vitesse volumique instantanée de formation du diiode I_2 à la date $t_2 = 4 \text{ min}$. En déduire, à la même date, les vitesses de disparition $V(\text{H}_2\text{O}_2)$ et $V(\text{I}^-)$.

EXERCICE 3 : REACTION AUTOCATALYTIQUE

A la date $t = 0$, on mélange, dans un bécher, 50 mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$), de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$

Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à l'équation-bilan ci-dessus.

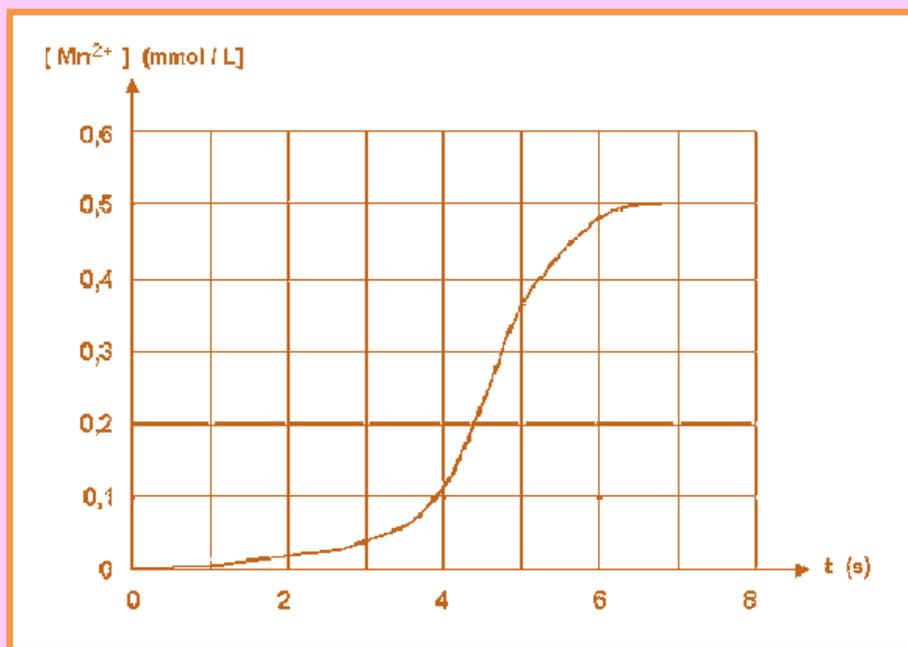
Comparer les forces des espèces oxydantes et représenter les deux couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ sur l'échelle des potentiels standard d'oxydoréduction.

2) Calculer la quantité de matière des ions MnO_4^- présents dans le mélange à la date $t = 0$, ainsi que la concentration correspondante $[\text{MnO}_4^-]$ en mol.L^{-1} .

En déduire la quantité de matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate.

En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ? Y a-t-il un réactif limitant ?

- 3) La courbe ci-dessous représente les variations de la concentration $[Mn^{2+}]$ en fonction du temps. Définir la vitesse moyenne de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur entre les dates $t_0 = 0$ s et $t_2 = 4,5$ s.
- 4) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement sa valeur aux dates $t_1 = 2$ s, $t_2 = 4,5$ s et $t_3 = 5,5$ s.
- Comment varie la vitesse de formation de l'ion Mn^{2+} au cours du temps ?
 Quel phénomène physique met-on en évidence ? Interpréter l'allure de la courbe.
- 5) Définir la vitesse instantanée de disparition des molécules H_2O_2 . Calculer sa valeur à la date $t_2 = 4,5$ s en la comparant à la vitesse de formation de Mn^{2+}



- 6) Temps de demi-réaction.
 Calculer, après l'avoir défini, le temps de demi-réaction. Citer deux facteurs cinétiques, autres que la catalyse, qui permettraient de diminuer ce temps de demi-réaction.

EXERCICE 4 : DISMUTATION DE L'EAU OXYGENEE

On étudie, à température constante, la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée : $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$

1) A la date $t = 0$, la solution contient 0,060 mole d'eau oxygénée. Son volume, constant, est $V_S = 1$ L.

On mesure, à pression constante, le volume $V(O_2)$ de gaz dégagé au cours du temps.

1.a- Calculer, en mole, la quantité de dioxygène $N(O_2)$ formé à la date t en fonction de $V(O_2)$ et de $V_m = 24$ L.mol⁻¹ (volume molaire d'un gaz à la température de l'expérience).

1.b- En déduire, à la même date t , la quantité de H_2O_2 disparu, puis la concentration C en eau oxygénée restante.

1.c- Les résultats de l'expérience sont dans le tableau suivant :

| | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t en min | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 80 |
| $V(O_2)$ en L | 0 | 0,16 | 0,27 | 0,36 | 0,44 | 0,50 | 0,54 | 0,59 | 0,61 | 0,68 |
| C en mol.L ⁻¹ | 0,08 | | | | | | | | | |

Compléter le tableau et tracer le graphe $C = f(t)$.

- 1.d- Définir la vitesse volumique $v(t)$ de disparition de H_2O_2 à la date t .
 - Calculer cette vitesse à la date $t_1 = 10$ min puis à la date $t_2 = 30$ min.
 - Quel facteur cinétique explique la variation de la vitesse de disparition de H_2O_2 ?
 2) Une étude complète montre que $v(t)$ est liée à la concentration C par une relation de type : $v = k.C$ avec $k = 7,9 \cdot 10^{-4}$ S.I.
 2.a- Cette relation permet-elle de retrouver $v(30 \text{ min})$ de la question 1.d ?
 2.b- Prévoir d'après les résultats du cours comment évolue la constante k en fonction de la température.
 2.c- Tracer l'allure du graphe si on opérerait en présence du catalyseur Fe^{2+} ? (Définir un catalyseur).

EXERCICE 5 : SYNTHÈSE D'IODURE D'HYDROGÈNE (Extrait Bac S1 S3 98)

On se propose d'étudier la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$
 Pour ce faire, quatre ballons de 1 L contenant respectivement 0,5.10⁻³ mole de diiode et 5.10⁻³ mole de dihydrogène sont maintenues à 350°C dans une étuve. A différents instants, les ballons sont retirés puis refroidis aussitôt ; on dose alors le diiode restant dans chaque ballon par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon.

- 1) Pourquoi utilise-t-on dans ce dosage de l'empois d'amidon ?
 2) Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Ballon | n°1 | n°2 | n°3 | n°4 |
|--|------|------|------|-----|
| t (min) | 50 | 100 | 150 | 200 |
| Volume de solution de Thiosulfate versé (V) (mL) | 16,6 | 13,7 | 11,4 | 9,4 |
| Nombre de mole(s) d'Iodure d'hydrogène formé : (n) mol | | | | |

- 2.a- Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate.
 On donne : $E^\circ(I_2/I^-) = 0,53 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$
 2.a- Exprimer le nombre de mole d'iodure d'hydrogène en fonction de la concentration C et du volume V de la solution de thiosulfate versée. Compléter le tableau précédent.
 3.1 - Tracer la courbe donnant les variations du nombre de mole d'iodure d'hydrogène formé en fonction du temps. On donne 2,5 cm pour 50 min et 2 cm pour 10⁻⁴ mol.
 3.2 - Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène
 3.2.a - A la date $t = 100$ min
 3.2.b - Au temps de demi réaction : $\tau_{1/2}$.
 3.2.c - Comparer les valeurs trouvées. Interpréter.

EXERCICE 6 : (Extrait Bac S1S3 1999)

On donne : 1 bar = 10⁵ Pa

Le pentoxyde de diazote N_2O_5 se décompose selon la réaction : $2 N_2O_5 (g) \rightarrow 4 NO_2 (g) + O_2 (g)$

Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300 K, on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression $P = 0,732$ bar et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux P_t au cours du temps.

- 1) On note n la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t .

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (s) | 10 | 20 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 |
| P_t (bar) | 0,746 | 0,756 | 0,766 | 0,783 | 0,797 | 0,807 | 0,814 | 0,820 | 0,822 | 0,825 |
| $[NO_2]$ (mol.L ⁻¹) | | | | | | | | | | |

1.1- Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O_2 et de dioxyde d'azote NO_2 apparues au même instant.

1.2- En déduire, en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.

2) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

2.1- Exprimer alors n en fonction de P_t et P_0 et n_0 quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote.

2.2 - Compléter le tableau.

2.3 - Vitesse de formation de $[NO_2]$ en fonction du temps.

2.3.a - Tracer la courbe donnant les variations de la concentration $[NO_2]$ du dioxyde d'azote formé en fonction du temps.

Echelles : 1 cm pour 20s et 2 cm pour 1 mmol. L⁻¹.

2.3.a - Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant $t = 2 \text{ min } 30 \text{ s}$.

2.3.b - Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date $t = 240 \text{ s}$.

EXERCICE 7 : (Extrait Bac S2 1998)

1) A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

2) Préciser les caractères de cette réaction.

3) Pour réaliser l'étude cinétique de ce type de réaction on part d'éthanol et d'acide méthanoïque de même concentration : $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. On en mélange des volumes égaux et l'on fait deux parts égales A et B :

- à A on ajoute $0,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- à B on ajoute $0,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

A différentes dates (t) on détermine la concentration de l'ester formé. Les courbes (1) et (2) représentent, en fonction du temps, les variations de la concentration de l'ester formé respectivement pour A et B.

3.a- Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$.

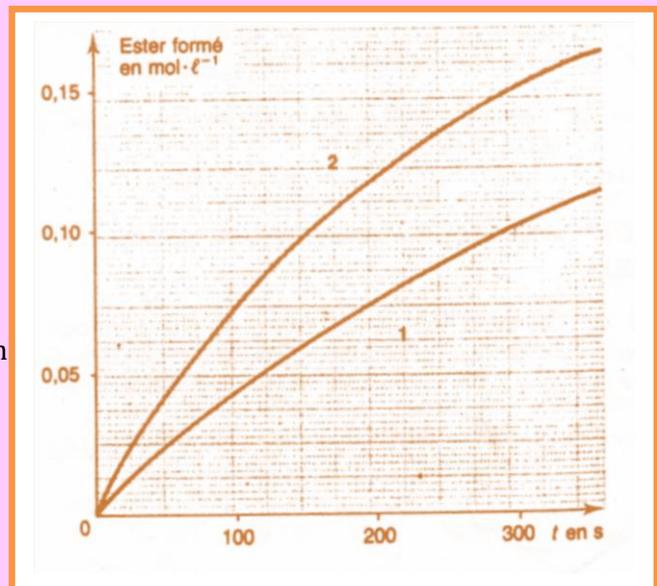
On expliquera la méthode utilisée.

3.b- Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique.

3.c- Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1} de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas.

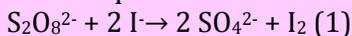
3.d- Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse.

NB : Le volume de l'acide sulfurique ajouté est négligeable par rapport à celui des échantillons A et B.



EXERCICE 8 : REDUCTION DE L'ION PEROXODISULFATE (Extrait Bac S2 1999)

Les ions peroxodisulfate sont lentement réduits par les ions iodures selon l'équation-bilan :



Si on verse à l'avance une quantité de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans le milieu réactionnel, il réagit avec le diiode formé selon l'équation-bilan : $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$

Cette réaction empêche l'apparition de la couleur brune du diiode et régénère les ions iodures instantanément. On peut déterminer, alors, le temps nécessaire pour qu'il se forme n mole(s) de diiode dans la réaction (1). On prépare pour cela une solution contenant :

- 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique 1 mol.L^{-1}

- Assez d'eau pour considérer le volume constant.

- 2 mL de thiosulfate de sodium de même concentration molaire volumique que la solution d'iodure de potassium.

À l'instant de date $t = 0$, on ajoute 2 mL de peroxydisulfate à 5 mol.L^{-1} ; à l'instant de date $t_1 = 52 \text{ s}$ apparaît la coloration du diiode, on ajoute alors 2 mL de thiosulfate qui fait disparaître la coloration brune ; elle réapparaît à la date $t_2 = 147 \text{ s}$. On ajoute encore 2 mL de solution de thiosulfate ; ainsi de suite. Ce qui permet de dresser le tableau de mesures ci-dessous :

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Temps t (s) | 0 | 52 | 147 | 246 | 355 | 494 | 650 | 852 | 1082 | 1508 |
| n ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

2.1- Expliquer comment cette méthode permet d'obtenir n et tracer le graphe représentant les variations de n en fonction de t .

Echelles : 1 cm \leftrightarrow 100 s ; 1 cm \leftrightarrow $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2- Déterminer la vitesse de formation v du diiode au cours de la réaction (1), aux dates $t = 200 \text{ s}$ et $t = 1000 \text{ s}$. Comment varie la vitesse ? Quel est le facteur cinétique qui fait varier v ?

2.3- Quelle sera la quantité de diiode formé par la réaction au bout d'un temps infini ?

EXERCICE 9 : PREPARATION DU DIAZOTE (Extrait BAC S1S3 2003)

On donne : Masses molaires en g/mol : H : 1 ; C : 12 ; N : 14

Constante des gaz parfaits $R = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ L.atm/mol.K}$

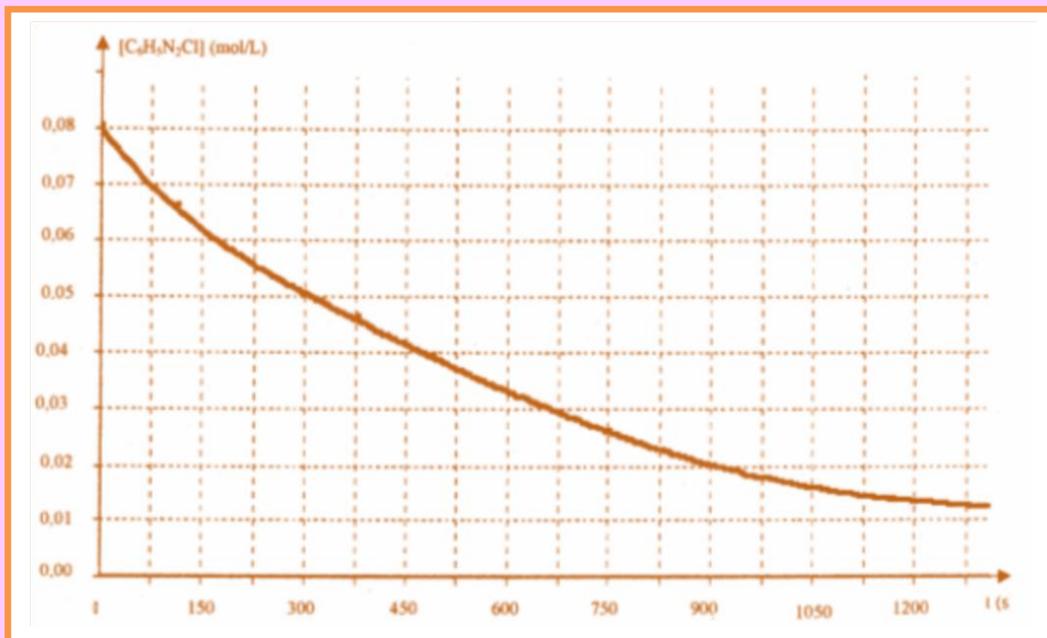
Le chlorure de benzène diazonium, en solution aqueuse, se décompose dès que la température est supérieure à 10° C selon l'équation-bilan : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$ (gaz)

Le diazote formé, très peu soluble dans l'eau, se dégage. La mesure du volume x de diazote dégagé à température et sous pression constantes permet de suivre le déroulement de la réaction. On utilise un volume $V = 35 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de benzène diazonium à $11,25 \text{ g.L}^{-1}$ et à la température de 17° C et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$.

1) Vérifier que la concentration initiale du chlorure de benzène diazonium vaut $C_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Montrer que la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]$ de la solution de chlorure de benzène diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de C_0 et x par la relation : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] = C_0(1 - 15x)$ avec x en litre.

3) Le graphe de la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]$ en fonction du temps est donné ci-dessous.



- 3.a- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction τ .
 3.b- Calculer le volume x de diazote dégagé à la date τ .
 3.c- Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium puis la déterminer à $t_1 = \tau$ et à $t_2 = 0,25$ h.
 3.d- Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre t_1 et t_2 ?
 4) Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.

EXERCICE 10 : HYDROLYSE D'UN ESTER

On dissout 10^{-2} mole de 2-méthylbutanoate de méthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un litre de solution.

- 1) Donner la formule semi-développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse. Donner les représentations spatiales des deux énantiomères.
 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du 2-méthylbutanoate de méthyle. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque produit obtenu.
 3) On prélève 100 mL de la solution précédente qu'on répartit dans 10 tubes. A la date $t = 0$, tous les tubes contiennent le même volume de cette solution.
 A une date t , on prélève un tube qu'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

| | | | | | | | | | |
|------------|---|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 90 | 120 |
| V_b (mL) | 0 | 2,1 | 3,71 | 5,0 | 6,1 | 6,9 | 7,5 | 8,6 | 9,4 |

V_b est le volume d'hydroxyde versé à l'instant de date considéré.

- 3.a - Après avoir déterminé le nombre de mole d'ester restant à chaque instant, tracer la courbe représentative de la quantité d'ester restant au cours du temps $n_E = f(t)$.
 Echelle : 1 cm \leftrightarrow 10 min et 1,5 cm \leftrightarrow 10^{-4} mole.
 3.b - Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer graphiquement.
 3.c - Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester, puis la déterminer à la date $t = 40$ min.

EXERCICE 11 : DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE (Extrait Bac S1 S3 2013)

On réalise la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) de formule H_2O_2 dans un ballon maintenu à température constante.

A un instant pris comme origine des dates, on verse dans le ballon contenant déjà le catalyseur, une quantité d'eau oxygénée nécessaire pour que la solution ait un volume de 1 L et une concentration C_0 de $5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en eau oxygénée. La mesure du volume de dioxygène dégagé a permis de déterminer la concentration molaire volumique C en eau oxygénée. Cette concentration varie en fonction du temps dans l'intervalle $[0, 6$ h] selon la loi suivante : $C = C_0 e^{-kt}$ avec $k = 0,464$ h⁻¹.

- 1.1** Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée. Potentiels normaux des couples : O_2/H_2O_2 (0,68 V) ; H_2O_2/H_2O (1,77 V) **(0,25 point)**
1.2 Tracer la courbe représentant la concentration C en fonction du temps $C = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0, 6$ h]. **(0,5 point)**
1.3 Donner l'expression de la vitesse v de disparition de l'eau oxygénée en fonction du temps dans l'intervalle $[0,6$ h]. Calculer v pour $t = 3$ h. **(0,75 point)**
1.4 Retrouver la valeur de v calculée précédemment pour $t = 3$ h par une méthode graphique. **(0,5 point)**
1.5 Définir le temps de demi-réaction sachant que la réaction est totale. Déterminer graphiquement puis par calcul sa valeur. **(01 point)**