

CLASSES	CINETIQUE CHIMIQUE	SESSION	coef
Tle CD		FEV 2023	2

PARTIE A : EVALUATION DES RESSOURCES**EXERCICE 1**

- Définir** : cinétique chimique, vitesse moyenne de formation d'un produit, vitesse instantanée de disparition d'un réactif, vitesse volumique de formation d'un réactif, facteur cinétique, trempe de la prise d'essai, catalyse, catalyse homogène, catalyse hétérogène, autocatalyse, temps de demi-réaction.
- Définir** : réaction lente, réaction rapide, réaction très lente et donner un exemple
- Citer les facteurs cinétiques et dites comment il influence la vitesse d'une réaction.
- justifier pourquoi la vitesse d'une réaction diminue généralement au cours du temps.

EXERCICE 2 : Questions à choix multiples

2.1. La vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique se produisant dans un système donné est maximale :

A) au début de la transformation; **B)** au temps de demi-réaction ; **C)** à la fin de la transformation.

2.2. En général, une augmentation de température se traduit par :

A) une vitesse de formation d'un produit plus grande

B) Une vitesse de disparition d'un réactif plus petite

2.3. La vitesse de disparition d'un réactif dépend de la concentration :

A) des réactifs **B)** des produits

2.4. En général, au cours du temps, la vitesse de formation d'un produit

A) augmente **B)** reste constante **C)** diminue

2.5. Lorsqu'on augmente la concentration initiale des réactifs, le temps de demi-réaction

A) augmente **B)** reste constante **C)** diminue

2.6. Pour ralentir l'évolution d'un système réactionnel, on peut :

A) augmenter la température ; **B)** diluer le mélange réactionnel; **C)** ajouter un catalyseur.

2.7. Un catalyseur est une entité chimique qui :

A) accélère une transformation chimique possible spontanément en son absence;

B) joue le rôle d'un réactif ;

C) accélère une transformation chimique impossible spontanément.

EXERCICE 3 : Répondre par Vrai ou Faux

3.1. La vitesse d'une réaction et la vitesse volumique s'expriment avec les mêmes unités.

3.2. La vitesse volumique d'une réaction s'exprime dans le système international en mol/L/s.

3.3. La valeur de la vitesse d'une réaction à un instant t est numériquement égale à celle du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps, au point d'abscisse t .

3.4. Pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de la solution considérée.

3.5. A l'instant de disparition de la moitié du réactif limitant, la vitesse d'une réaction est égale à la moitié de sa valeur initiale.

3.6. Un facteur cinétique est un paramètre qui influe sur la composition d'un système réactionnel à l'état final.

3.7. Lorsqu'on ajoute de l'eau glacée à un système chimique en évolution, on met en jeu deux

- facteurs cinétiques.
- 3.8.** Pour accélérer une réaction chimique, on peut augmenter la quantité des réactifs en gardant le volume de la solution où elle se déroule constant.
- 3.9.** La congélation et la cuisson font intervenir comme facteur cinétique la température.
- 3.10.** Lors d'une catalyse homogène les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase.

EXERCICE 4

Une réaction a pour équation-bilan : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$

4.1. Donner l'expression de :

- A)** La vitesse moyenne de disparition des ions iodure I^- entre les instants t_1 et t_2 .
 - B)** La vitesse moyenne de formation du diiode I_2 entre les instants t_1 et t_2
 - C)** La vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à l'instant t
 - D)** La vitesse instantanée de formation du diiode I_2 à l'instant t
- 3.2.** Pour la même réaction, on dispose des courbes suivantes : $[I_2] = f(t)$; $[S_2O_8^{2-}] = f(t)$
- 3.2.1.** Quelle est la courbe ascendante ? La courbe descendante ?
- 3.2.2.** Expliquer brièvement comment déterminer la vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à un instant t donné, à partir de l'une des deux courbes ci-dessus
- 3.3.** Si on augmente la température du milieu réactionnel, comment varie la vitesse instantanée de disparition des réactifs ?
- Si on diminue la concentration initiale des réactifs, comment varie la vitesse instantanée de formation des produits ?

EXERCICE 4

- 4.1.** On étudie l'action d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ sur une solution aqueuse d'iodure de potassium KI. Quand on mélange les solutions, il apparaît progressivement une coloration jaune, due à la formation de diiode.
- 4.1.1.** A l'aide des potentiels standards des couples $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^- . Montrer que l'équation-bilan équilibrée de la réaction redox s'écrit dans le sens suivant :
- $$S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$$
- 4.1.2.** Pour étudier la cinétique de la réaction, on mélange à la date $t=0$, un volume $V=500ml$ de la solution de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire volumique $C_1 = 0,015 \text{ mol/L}$ avec un volume $V= 500ml$ de la solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique C_1 . Déterminer C_1 pour que les réactifs soient dans les proportions stœchiométriques.
- 4.2.** A diverses dates, on effectue rapidement des prélèvements que l'on refroidit dans de la glace fondante (on réalise ainsi une trempe). On dose ensuite le diiode formé. On détermine ainsi la concentration molaire volumique du diiode à la date t du prélèvement dans le mélange réactionnel.
- | | | | | | | | | | |
|----------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| t(min) | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $[I_2]$ mmol/L | 0 | 0,5 | 1,5 | 2,4 | 3,5 | 4,3 | 5 | 5,5 | 5,9 |
- 4.2.1.** Quelle est l'utilité de la trempe ?
- 4.2.2.** Tracer la courbe représentant $[I_2] = f(t)$. **Echelle** : 1cm pour 1mmol/L et 1cm pour 10min
- 4.2.3.** Calculer la vitesse volumique de formation du diiode à la date $t=25 \text{ min}$. En déduire la vitesse de disparition de l'ion iodure à la même date
- 4.2.4.** Comment varie la vitesse de formation du diiode au cours du temps ? Justifier.

4.2.5. Calculer la concentration molaire volumique du diiode lorsque la réaction est terminée.

4.2.6. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ **Données :** $E^\circ(S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}) = 2,01V$; $E^\circ(I_2 / I^-) = 0,62V$.

EXERCICE 5

5.1. On désire étudier la cinétique de la réaction d'estérification du butan-1-ol par l'acide éthanoïque. Pour cela, dans chacun des douze tubes, on réalise, à l'instant de date $t = 0$, un mélange contenant **5.10^{-2} mol** d'alcool et **5.10^{-2} mol** d'acide éthanoïque et deux gouttes d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement ces tubes dans un bain-marie maintenu à une température de **$80\text{ }^\circ\text{C}$** . À diverses dates repérées, le contenu d'un tube est versé dans de l'eau glacée et on dose l'acide restant grâce à une solution d'hydroxyde de sodium de concentration **$C_B = 2\text{ mol.L}^{-1}$** .

5.1.1. Écrire l'équation de la réaction d'estérification.

5.1.2. Pourquoi doit-on verser le contenu du tube dans de l'eau glacée avant le dosage ?

5.2. On obtient le tableau de mesures suivant, V_B étant le volume d'hydroxyde de sodium utilisé pour réaliser le dosage de l'acide éthanoïque (la quantité de base nécessaire pour compenser les deux gouttes d'acide sulfurique a été déduite des valeurs données dans le tableau).

t(min)	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60	70
$V_B(\text{cm}^3)$	20	15,5	13	11,1	10,2	9,6	9,1	8,9	8,6	8,5	8,5	8,5

5.2.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.

5.2.2. Quelle est la quantité de matière de l'acide éthanoïque restant à **$t = 2\text{ min}$** ?

5.2.3. En déduire celle d'ester formé à la même date ; puis recopier et compléter le tableau suivant (le volume de chaque mélange sera pris égal à **10 mL**):

t(min)	0	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60	70
$n_{\text{acide rest}}$													
$n_{\text{ester form}}$													

5.3.

5.3.1. Tracer la courbe donnant les variations de la concentration [ester] de l'ester en fonction du temps. Echelles $\begin{cases} 1\text{ cm} \leftrightarrow 4\text{ min} \\ 1\text{ cm} \leftrightarrow 0,2\text{ mol/L} \end{cases}$

5.3.2. Déterminer graphiquement $\frac{d[\text{ester}]}{dt}$ à **$t = 0$** puis à **$t = 20\text{ min}$** . Interpréter

5.3.3. Pour **$t > 50\text{ min}$** , y a-t-il encore réaction ?

5.3.4. Quel a été le rôle de **H_3O^+** introduit dans le mélange initial ?

5.3.5. Quel réactif faudrait-il utiliser pour transformer la totalité du butan-1-ol en ester ?

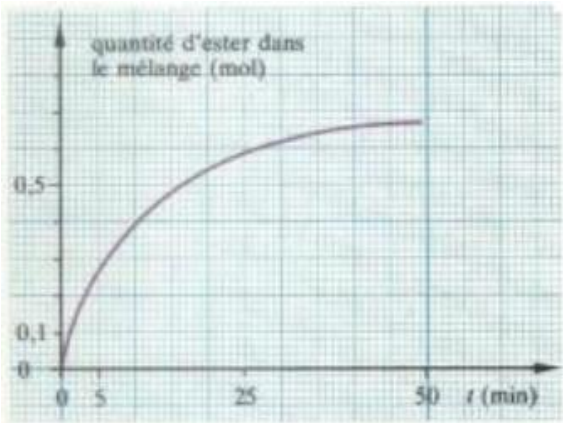
EXERCICE 6

A **100°C** , en présence d'un catalyseur, un mélange de **1 mL** de pentan-1-ol et **1 mol** d'acide méthanoïque se transforme lentement. Le graphique ci-après traduit l'évolution du système.

6.1. Écrire l'équation-bilan de réaction

6.2. Quelles caractéristiques de cette réaction le graphique met-il en évidence ? Comment la réaction évolue-t-elle pour t supérieur à **50 min** ?

6.3. Calculer cette vitesse entre les dates **$t_1 = 7\text{ min}$** et



$t_2=30\text{min}$

6.4.Calculer cette vitesse à l'instant $t=20\text{ min}$.

6.5.Comment varie cette vitesse lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel

6.6.Tracer le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide en fonction du temps

EXERCICE 7

7.1.L'eau oxygénée peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : H_2O_2/H_2O et I_2/I^- . La quantité de diiode formé à un instant t peut être déterminée à l'aide d'un dosage. En effet,le diote I_2 peut être réduit par l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ pour régénérer de nouveau I^- . Les couples rédox mis en jeu au cours de la réaction de dosage sont: $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^-

7.1.1.Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui modélise l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.

7.1.2.Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le diiode formé est réduit en ion iodure. Donner les caractères de cette réaction.

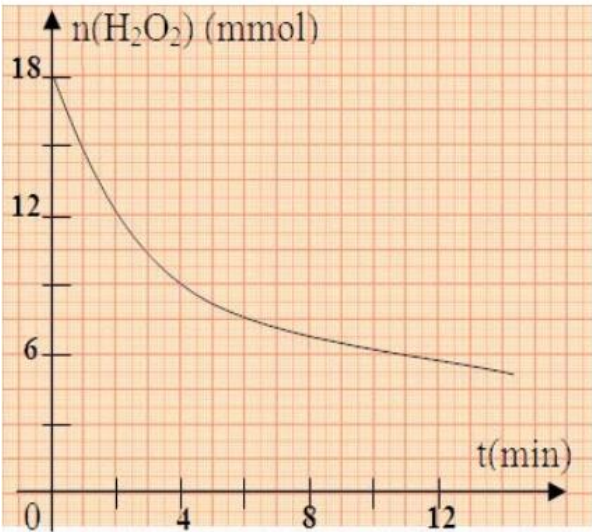
7.1.3. Comment peut-on détecter l'équivalence, au cours de ce dosage iodométrique?

7.2. A l'aide des résultats du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution $0,24\text{ M}$ de thiosulfate de potassium $K_2S_2O_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations, en fonction du temps, de la quantité d'eau oxygénée H_2O_2 restant dans un système renfermant initialement un mélange en milieu aqueux d'eau oxygénée, d'iodure de potassium et d'acide sulfurique.

7.2.1.Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_1= 2\text{ min}$ et $t_2 =10\text{ min}$.

7.2.2. Déduire graphiquement l'instant t_0 pour lequel la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne précédemment calculée.Le comparer à $\frac{t_1+t_2}{2}$.

7.2.3.Déterminer le volume de la solution de thiosulfate de potassium nécessaire pour doser la quantité de diiode formé à l'instant t_1 .



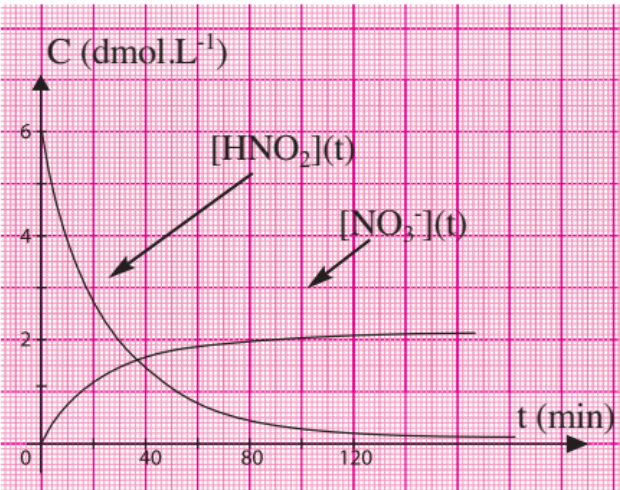
EXERCICE 8

L'acide nitreux HNO_2 est peu stable en solution aqueuse ; il se transforme en acide nitrique avec dégagement de monoxyde d'azote NO.

L'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation est : $3HNO_2 \rightarrow 2NO_{(g)} + H_3O^+ + NO_3^-$.Le suivi temporel de cette transformation a permis de tracer les courbes représentant les variations de la concentration de l'acide nitreux HNO_2 et des ions nitrate NO_3^- en fonction du temps (figure ci-contre).

8.1. Montrer qu'on peut déterminer la vitesse volumique instantanée de la réaction à partir de chacune des deux courbes précédentes.

8.2.A quel instant cette vitesse est maximale ? Déterminer, graphiquement, sa valeur.



8.3. A quel instant to a-t-on l'égalité $[HNO_2] = [NO_3^-]$? Cet instant correspond-il au temps de demiréaction?

EXERCICE 9

On réalise l'oxydation des ions iodure I^- par l'eau oxygénée en milieu acide en suivant la concentration du diiode formé en fonction du temps dans diverses conditions expérimentales. Dans chaque cas, la concentration initiale des ions iodure $[I^-]_0$ est le double de la concentration initiale $[H_2O_2]_0$ indiqué. On opère en présence d'un large excès d'ions H^+ dont la concentration pourra être considérée comme constante.

Expérience 1 : $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$; température $\theta = 20^\circ\text{C}$

Expérience 2 : $[H_2O_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; température $\theta = 20^\circ\text{C}$

Expérience 3 : $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$; température $\theta = 32^\circ\text{C}$

Expérience 4 : $[H_2O_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$; température $\theta = 32^\circ\text{C}$

Les résultats obtenus sont représentés par le graphe ci-contre



9.1. écrire l'équation bilan de la réaction étudiée

9.2. déterminer la concentration du diiode obtenu au bout d'un temps très long $[I^-]_\infty$ dans chacune des expériences.

9.3. déterminer graphiquement la vitesse de formation du diiode à l'instant $t = 0$ pour chacune des expériences

9.4. relier chaque courbe à l'expérience correspondante en justifiant les attributions effectuées

EXERCICE 10

10.1. On étudie la cinétique d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate.

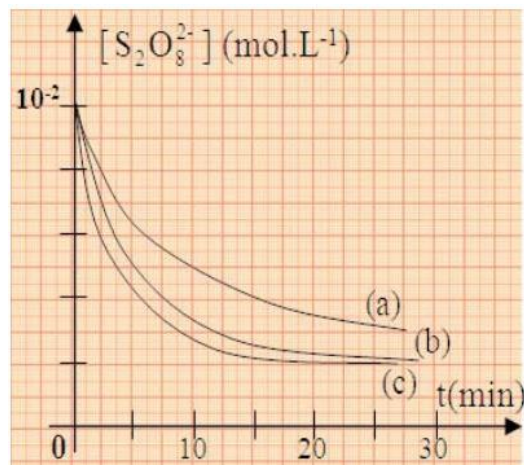
Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

10.2. Les courbes (a), (b) et (c) de la figure ci-contre correspondent respectivement à l'évolution des systèmes suivants :

Système S_1 : mélange de **100 mL** d'une solution contenant **$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** de avec **100 mL** d'une solution contenant **$3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** d'ions I^- à **20°C** ;

Système S_2 : mélange de **100 mL** d'une solution contenant **$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** de avec **100 mL** d'une solution contenant **$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** d'ions I^- à **$\theta = 40^\circ\text{C}$** ;

Système S_3 : mélange de **100 mL** d'une solution contenant **$4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** de avec **300 mL** d'une solution contenant **$6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$** d'ions I^- à **40°C** , en présence d'ions fer (III)



10.2.1. En utilisant les trois courbes, préciser les facteurs cinétiques mis en évidence. Justifier.

10.2.2. Pour chaque système déduire la valeur de la vitesse moyenne volumique de réaction entre l'instant initial et l'instant final t_f , sachant que t_f vaut **40 min** pour le système S_1 , **32 min** pour le système S_2 et **20 min** pour le système S_3 . Conclure.

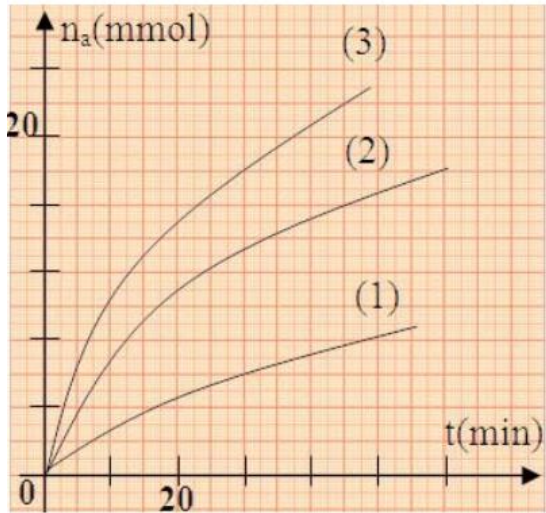
EXERCICE 11

A l'abri de l'air et vers **150°C** , no moles du peroxyde de ditertiobuthyle gazeux, placée dans une enceinte de volume constant, se dissocie en acétone et en éthane. L'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation est :



Les courbes (1), (2) et (3) de la figure ci-contre correspondent aux variations de la quantité n_a d'acétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ formé en fonction du temps au cours des trois expériences désignées par (a), (b) et (c) respectivement.

Expérience	a	b	c
$n_0(\text{mmol})$	8,4	14,0	14,0
$\theta (^{\circ}\text{C})$	150	150	160



11.1. Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence l'effet de certains facteurs cinétiques.

11.2. Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de la réaction. Comparer ces valeurs. Cette comparaison est-elle prévisible?

EXERCICE 12

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

12.1. Les couples oxydants-réducteurs entrant en jeu sont : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$. Ecrire l'équation bilan de la réaction et comparer les forces des espèces oxydantes des deux couples.

12.2. Calculer la quantité de matière des ions MnO_4^- présents dans le mélange au début de la réaction, ainsi que la concentration correspondante $[\text{MnO}_4^-]_0$ en mol.L^{-1} . En déduire la quantité matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate. En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ?

12.3. Le tableau ci-dessous représente les différentes valeurs de la concentration $[\text{Mn}^{2+}]$ en mmol.L^{-1} à différentes dates

t(s)	1	2	3	4	4,5	5	5,5	6	7	8
$[\text{Mn}^{2+}]$	0,01	0,02	0,04	0,11	0,2	0,35	0,45	0,48	0,5	0,5

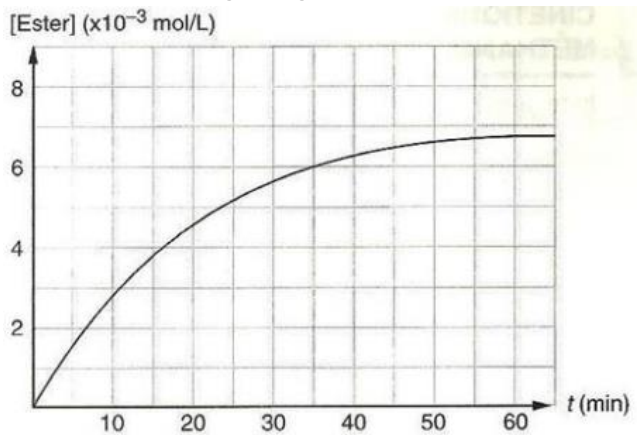
12.3.1. Tracer la courbe $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$. Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion Mn^{2+} et déterminer graphiquement cette vitesse aux dates $t=2\text{s}$, $t=4,5\text{s}$ et $t=5,5\text{s}$.

12.3.2. Quel phénomène chimique met-on en évidence ? En s'aidant des résultats de la question 3), interpréter l'allure de la courbe

EXERCICE 13

On réalise un mélange comportant : $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide méthanoïque, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de pentan-1-ol, 2 mL d'acide sulfurique concentré. Le volume du mélange égal à 200mL reste constant. On répartit de façon égale ce mélange dans 10 ampoules scellées. On les plonge dans une enceinte isotherme à 80°C . A intervalles de temps réguliers, on répète l'opération suivante : une ampoule est retirée de l'enceinte et plongée dans un bain d'eau glacée. Le contenu de l'ampoule est dosé à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On détermine ainsi la concentration en ester formé et on trace la courbe $[\text{Ester}] = f(t)$.

13.1 Préciser le rôle joué par l'eau glacée et nommer



cette opération.

13.2.Trouver dans le protocole deux informations portant sur les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.

13.3.Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à **t =10min**

13.4. A l'aide d'une méthode graphique, déterminer les valeurs de vitesses de formation de l'ester aux dates **t₁=10min** et **t₂=30min**.

13.5.A l'aide de la courbe, déterminer la quantité de matière d'ester maximale qui peut se former et en déduire le rendement de la réaction.

EXERCICE 14

À l'instant de date choisi pour **t = 0**, on mélange **1 litre** d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration **C₁ = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹** ; avec 1 litre d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration **C₁ = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹**

14.1.Écrire l'équation-bilan de la réaction de saponification qui se produit.

14.2. Calculer la concentration des ions hydroxyde dans le mélange à l'instant **t=0**

14.3.Par dosage de prélèvements on détermine la concentration en ions hydroxyde à différentes dates t.On trouve :

Date t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
[OH ⁻](10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	37	27	19	15	12,5	11	10	9
[C ₂ H ₅ – OH](10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)								

Compléter le tableau et recopier les lignes **1** et **3**, en explicitant le calcul pour un prélèvement.

14.4.Représenter graphiquement la courbe donnant les variations de la concentration de **C₂H₅ – OH** en fonction du temps.

Echelles : $\begin{cases} 1 \text{ cm} \leftrightarrow 1 \text{ min} \\ 1 \text{ cm} \leftrightarrow 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$

14.5.calculer la vitesse instantanée de formation de l'éthanol à **t = 5 min**.

14.6.Les corps gras sont des mélanges de triesters.

14.6.1.Quelle est leur formule semi-développée générale ?

14.6.2. Quel corps d'usage courant peut-on obtenir par saponification des corps gras ?

14.6.3.Donner le nom et la formule semi-développée de l'alcool obtenu simultanément.

Proposé par : NGNINGANG Rolin (PCEG Chimie)