

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 1 (04 points).**

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
$[\text{M}_n^{2+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	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. **(0,25 pt)**

1.2 Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps (**courbe à rendre avec la copie**). Echelle : $1 \text{ cm} \rightarrow 2 \text{ min}$ et $1 \text{ cm} \rightarrow 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. **(0,75 pt)**

1.3 Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates $t_1 = 9 \text{ min}$ et $t_2 = 19 \text{ min}$. **(0,75 pt)**

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 $t_1 = 9 \text{ min}$ et $t_2 = 19 \text{ min}$. **(01,25 pt)**

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. **(0,75 pt)**

A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ? **(0,25 pt)**

On donne : masse molaire atomique : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

EXERCICE 2 (03 points)

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se décompose lentement en produisant du dioxygène. Son importance réside dans l'utilisation courante qu'on en fait : teintures pour cheveux, décoloration de la pâte à papier, désinfection des plaies. Les solutions d'eau oxygénée peuvent également être utilisées, grâce au dioxygène libéré, comme désinfectant bucal et aussi pour le nettoyage de lentilles de contact. Pour ce traitement des lentilles un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygénée est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait une grave irritation. On comprend, par ces informations, la nécessité de bien connaître les paramètres de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée.

En présence de catalyseurs appropriés, on effectue une étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée, à une température θ , dont l'équation-bilan s'écrit :



A l'instant $t = 0$, début de l'expérience, la solution contient 1 mole d'eau oxygénée et son volume est $V_0 = 2$ litres, volume considéré comme constant au cours de l'expérience.

A pression constante, on mesure le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène dégagé à différents instants. Dans les conditions expérimentales, le volume molaire V_m des gaz vaut 24 L.mol^{-1} .

2.1 Exprimer, en moles, la quantité de dioxygène $n(\text{O}_2)$ formée à la date t en fonction de $V(\text{O}_2)$ et du volume molaire V_m . **(0,25 pt)**

2.2 Montrer que la concentration en eau oxygénée restante, notée C_R , est donnée par l'expression :

$$C_R = \frac{1 - 2 \frac{V(\text{O}_2)}{V_m}}{V_0} \quad \text{(0,25 pt)}$$

2.3 Recopier le tableau de mesures ci-dessous sur la copie, le compléter et tracer la courbe représentative de C_R en fonction de t . Préciser l'échelle choisie. **(01 pt)**

t(min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600
$V(\text{O}_2)$ (litre)	0	2,50	4,53	5,86	7,37	9,16	10,56	11,16	11,40	11,60	11,80	11,97
C_R (mol/L)												

2.4 Définir la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée et la déterminer graphiquement à la date $t = 120 \text{ min}$ puis à $t = 360 \text{ min}$. **(0,75 pt)**

2.5 Comment évolue la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée ? Pourquoi ? **(0,25 pt)**

2.6 Etablir la relation entre la vitesse de formation du dioxygène et la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée. En déduire les valeurs de la vitesse de formation du dioxygène à $t = 120 \text{ min}$ et à $t = 360 \text{ min}$ **(0,5 pt)**

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 3**

Au laboratoire, on se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification du benzoate de 1-méthyl éthyle de formule semi-développée $C_6H_5-CO_2-CH(CH_3)_2$ par l'hydroxyde de sodium. Pour cela, à une date prise comme origine des temps $t = 0$, on mélange 100 mL d'une solution de benzoate de 1-méthyl éthyle de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à 50°C , sous agitation permanente. On prélève à différentes dates t , un volume $v = 10 \text{ mL}$ de ce mélange. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée et on dose la quantité d'hydroxyde de sodium restante à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'indicateur coloré étant le bleu de bromothymol.

2.1 Montrer que la concentration initiale $[HO^-]_0$ des ions HO^- dans le mélange est de $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ **(0,25 pt)**

2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique support du dosage. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'équivalence. **(0,50 pt)**

2.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le benzoate de 1- méthyl éthyle et l'hydroxyde de sodium, et préciser ses caractéristiques. **(0,50 pt)**

2.4 Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau suivant, V_a étant le volume d'acide versé à l'équivalence du dosage d'un prélèvement et C la concentration de l'alcool formé.

t (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
V_a (mL)		22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0
C (10^{-3} mol/L)	0										

2.4.1 Montrer que la concentration de l'alcool dans le prélèvement est donnée par l'expression :

$$C = [HO^-]_0 - \frac{C_a V_a}{v} \quad \text{(0,50 pt)}$$

2.4.2 Recopier puis compléter le tableau. Tracer le graphe $C = f(t)$ avec les échelles suivantes :

1 cm pour 4 min ; 2 cm pour $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. **(01 pt)**

2.4.3 Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'alcool et déterminer sa valeur à $t_1 = 4 \text{ min}$ et à $t_2 = 32 \text{ min}$. Justifier l'évolution constatée pour cette vitesse. **(0,75 pt)**

2.4.4 On reprend la même étude à 30°C , les valeurs du volume V_a mesurées pour les mêmes dates sont-elles plus grandes ou plus petites qu'à 50°C ? Justifier la réponse. **(0,50 pt)**

EXERCICE 4 (03 points)

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide éthanóique et l'éthanol. Pour ce faire on mélange 60 g d'acide éthanóique avec 46 g d'éthanol et 2 mL d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est réparti en parts égales dans dix ampoules scellées que l'on place au bain-marie à 100°C .

A intervalles de temps réguliers, on retire une ampoule du bain- marie et on la plonge dans l'eau glacée. L'acide restant dans l'ampoule est alors dosé à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (ou soude), en présence de phénolphtaléine.

Les résultats des dosages effectués permettent de calculer la quantité d'ester formé dans une ampoule au cours du temps.

2.1 Écrire l'équation-bilan de la réaction en utilisant les formules semi-développées des réactifs et des produits. Après avoir nommé la réaction, préciser ses trois caractéristiques principales. **(0,5 pt)**

2.2 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Peut-il modifier le rendement ? **(0,5 pt)**

2.3 Pourquoi est-il nécessaire de plonger les ampoules dans l'eau glacée avant d'effectuer le dosage ? **(0,25 pt)**

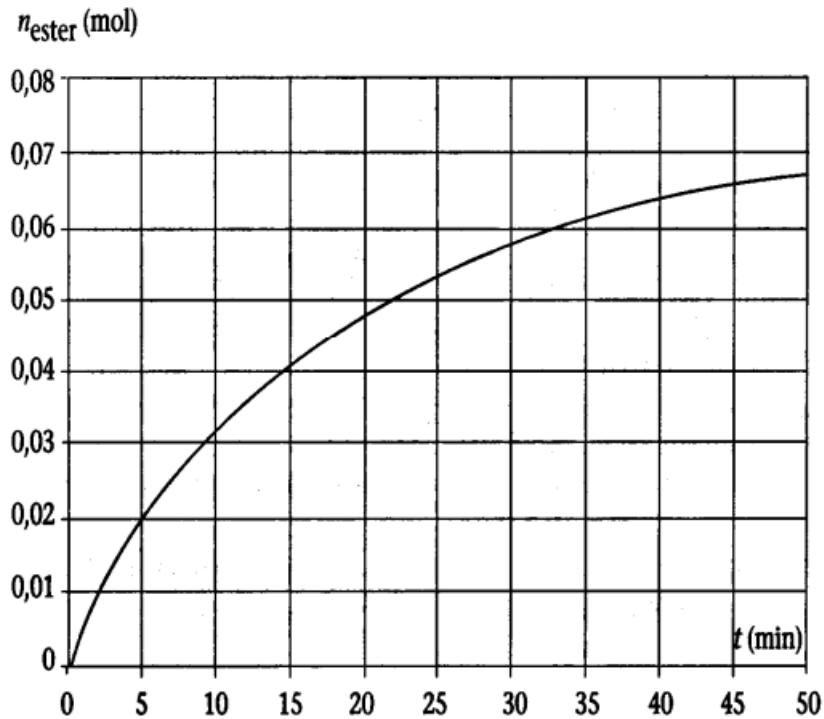
2.4 Montrer que le mélange réactionnel préparé est équimolaire. **(0,5 pt)**

2.5 A l'aide des résultats des dosages on a tracé la courbe jointe en annexe (page 5 document à rendre),

2.5.1 Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester à un instant de date t quelconque. Comment détermine-t-on sa valeur en pratique ? **(0,5 pt)**

2.5.2 A l'aide de la courbe donnée en annexe (page 5 document à rendre), déterminer les valeurs de cette vitesse aux dates $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 30 \text{ min}$. **(0,5 pt)**

2.5.3 Justifier l'évolution de cette vitesse au cours du temps. **(0,25 pt)**

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**Annexe (à rendre avec la copie)****EXERCICE 5 (03,5 points)**

Un laborantin se propose de suivre l'évolution de la réaction de saponification de l'éthanoate d'isopropyle avec la solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante (25°C), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume supposé constant dans toute la suite).

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer les produits obtenus. **(0,5 pt)**

2.2. Dans une première expérience, le suivi de la réaction, par une méthode appropriée, a permis le tracé de la courbe d'évolution temporelle du nombre de moles d'éthanoate de sodium formé, noté n (en μmol) (figure 1).

2.2.1 Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium à la date $t = 2\text{min}$ puis à $t = 5\text{min}$.

Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution. **(0,5 pt)**

2.2.2 Définir le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$. **(0,25 pt)**

2.2.3 Déterminer graphiquement:

a) la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience;

b) le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. **(0,5 pt)**

NB : Il n'est pas demandé de rendre la courbe ci-dessous avec la feuille de copie. Toutefois, on expliquera succinctement l'exploitation qui en est faite pour répondre aux questions précédentes.

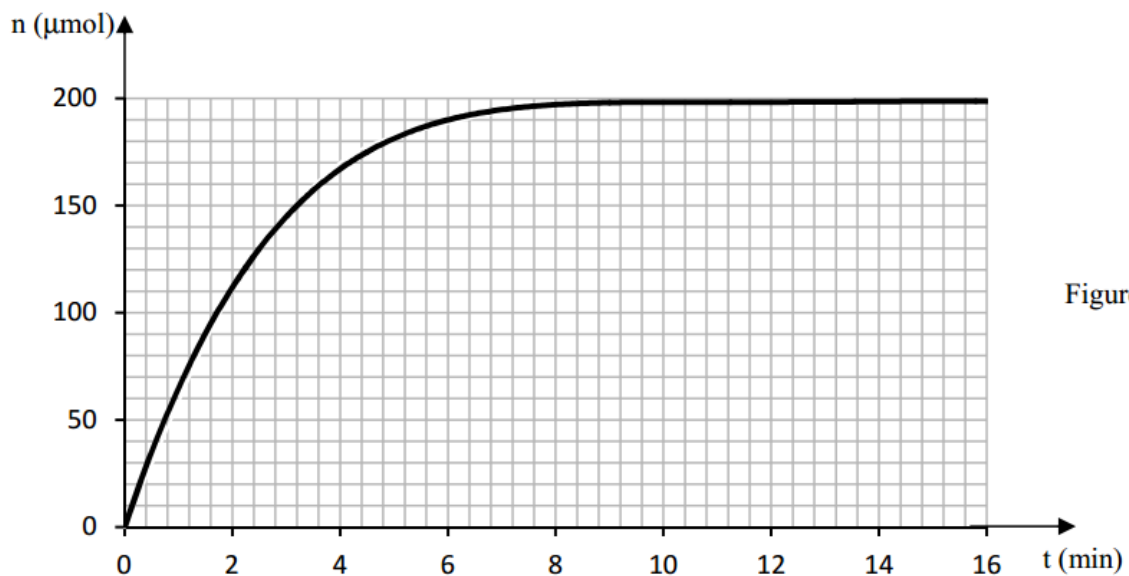


Figure 1

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 6 (04 points)**

Le butanoate de méthyle, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$, est utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire et dans la parfumerie pour son odeur de pomme.

On se propose d'étudier une réaction de préparation du butanoate de méthyle et la cinétique de cette réaction.

2.1. Préparation du butanoate de méthyle.

2.1.1. Recopier la formule, entourer puis nommer le groupe fonctionnel présent dans la molécule du butanoate de méthyle. **(0,25 pt)**

2.1.2. Le butanoate de méthyle est obtenu en faisant réagir deux composés organiques A et B. **(0,25 pt)**

Le réactif A est un acide carboxylique. Préciser la famille du réactif B. **(0,25 pt)**

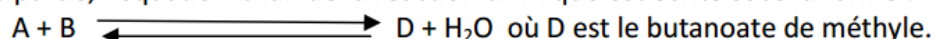
2.1.3. Ecrire les formules semi-développées puis donner les noms des réactifs A et B. **(0,5 pt)**

2.1.4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les composés A et B. **(0,75 pt)**
Donner le nom de cette réaction ; préciser ses caractéristiques.

2.1.5. Calculer les quantités de matière minimales de A et B à utiliser pour obtenir 1 mol de butanoate de méthyle à partir d'un mélange équimolaire, le rendement de la réaction étant égal à 67 %.

2.2. Etude cinétique de la réaction chimique.

Dans cette partie, l'équation-bilan de la réaction chimique est écrite sous la forme :



A la date $t_0 = 0$, on réalise un mélange équimolaire des réactifs A et B : $n_{\text{OA}} = n_{\text{OB}} = 1 \text{ mol}$.

Des mesures ont permis de déterminer les quantités de matière d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel au cours de la synthèse et de tracer la courbe $n_A = f(t)$ (voir courbe ci-dessous).

Par exploitation de cette courbe :

2.2.1. Retrouver la date t_1 à laquelle la quantité d'acide carboxylique (n_A) présent dans le milieu, représente 42 % de la quantité initiale (n_{OA}) de A. **(0,25 pt)**

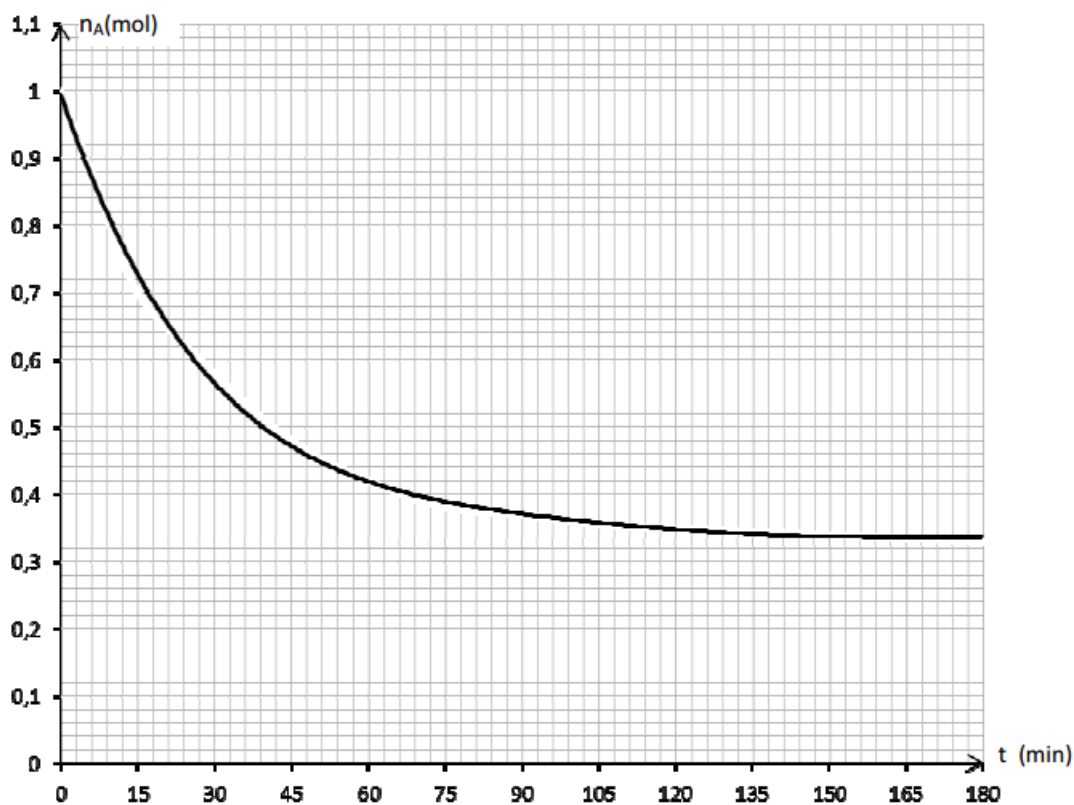
2.2.2. Déduire, à cette date t_1 , la quantité de matière de butanoate de méthyle formé. **(0,5 pt)**

2.2.3. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique entre le début de la réaction et la date t_1 . **(0,5 pt)**

2.2.4. Déterminer la vitesse instantanée de disparition de l'acide carboxylique à la date $t = 45 \text{ min}$. **(0,5 pt)**

2.2.5. Déterminer, sans faire de calcul, la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique A entre les dates $t_2 = 165 \text{ min}$ et $t_3 = 180 \text{ min}$. Interpréter cette valeur. **(0,25 pt)**

NB : il n'est pas demandé de rendre la courbe avec la feuille de copie; toutefois on expliquera succinctement l'exploitation faite de cette courbe pour répondre aux questions.



C4 : CINÉTIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 7 (04 points)**

Donnée : Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience $V_0 = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En travaux pratiques, un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le fer. Pour cela, ils introduisent, dans un ballon, de la poudre de fer en excès avant d'ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ils mesurent ensuite le volume V de dihydrogène formé au cours du temps tout en maintenant constante la température du milieu réactionnel. Enfin ils déterminent la concentration molaire des ions hydronium H_3O^+ restant dans la solution dont le volume $V_s = 50 \text{ mL}$ est considéré comme constant. L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2.1 Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ; pour cela retrouver l'équation-bilan à partir de demi-équations électroniques et préciser les couples rédox mis en jeu. **(0,5 pt)**

2.2. En tenant compte de l'équation-bilan, montrer que la concentration des ions H_3O^+ restant en solution à une date t , s'écrit : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1(1 - \frac{V}{60})$ avec V volume du dihydrogène formé, en mL, à la date considérée. **(0,5 pt)**

2.3.1. Recopier le tableau de mesures ci-dessous, le compléter et tracer la courbe

$[\text{H}_3\text{O}^+] = f(t)$ en utilisant l'échelle : $1 \text{ cm} \rightarrow 5 \text{ min}$; $1 \text{ cm} \rightarrow 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. **(0,75 pt)**

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	75	90
V (mL)	0,0	15,0	22,0	26,0	28,0	29,5	30,0	31,0	32,0
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ en 10^{-2} mol/L									

2.3.2. Définir la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H_3O^+ à une date t . **(0,25 pt)**

2.3.3. Déterminer graphiquement la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H_3O^+ à la date $t_1 = 10 \text{ min}$ puis à $t_2 = 75 \text{ min}$. **(0,75 pt)**

2.3.4. Comment évolue la vitesse de disparition des ions H_3O^+ au cours du temps ? Justifier l'évolution de cette vitesse. **(0,5 pt)**

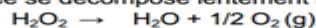
2.3.5. Déterminer les quantités de matière des ions Fe^{2+} et H_3O^+ aux dates $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 75 \text{ min}$. **(0,5 pt)**

Les résultats trouvés pour les ions hydronium H_3O^+ sont-ils en accord avec la réponse à la question 2.3.4 ? **(0,25 pt)**

EXERCICE 8 (03 points)

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 connu sous le nom d'eau oxygénée est un agent de blanchiment et de désinfection dans l'industrie pharmaceutique.

En solution aqueuse, l'eau oxygénée se décompose lentement suivant la réaction totale d'équation :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde d'hydrogène des prélèvements de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On désigne par C la concentration molaire volumique en H_2O_2 à un instant t et C_0 sa concentration initiale.

1.1 La réaction support du dosage est : $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$.

Montrer que la concentration C en H_2O_2 à un instant t et le volume V_1 de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par : **(0,75 pt)**

1.2 Le graphe ci-contre donne les valeurs du volume V_1 de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence (figure 1).

1.2.1 Définir la vitesse volumique de disparition $v(t)$ de l'eau oxygénée à l'instant t puis l'exprimer en fonction de V_0 , V_1 et C_1 . **(0,5 pt)**

1.2.2 Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphe, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants $t_0 = 0$ et $t_1 = 25 \text{ s}$. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse. **(0,75 pt)**

1.2.3 On admet que la vitesse $v(t)$ est de la forme $v(t) = k \cdot C(t)$, relation où k est une constante positive. Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression : $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$ **(0,25 pt)**

1.2.4 Déduire de la courbe la valeur de la constante k . **(0,25 pt)**

1.2.5 Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. **(0,5 pt)**

NB : le graphe n'est pas à rendre avec la feuille de copie ; toutefois on expliquera succinctement l'exploitation qui en est faite pour répondre aux questions.

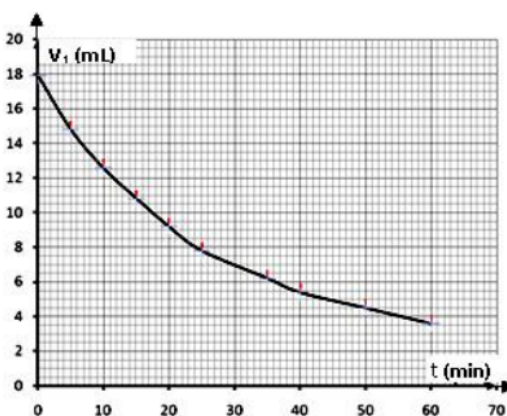


Figure 1

C4 : CINÉTIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 10 (03 points)**

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$) et de chlorure de sodium. A la maison, elle est surtout utilisée comme antiseptique ou comme décolorant dans le blanchissage. Elle doit être conservée en emballage opaque à l'abri de la chaleur pour éviter l'accélération de sa décomposition.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition d'une eau de Javel catalysée par des ions cobalt Co^{2+} . L'équation de cette réaction est : $2 \text{ClO}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$

A une date $t = 0$ s, on dispose d'une eau de Javel catalysée par des ions Co^{2+} , de volume

$V_1 = 100 \text{ cm}^3$, de concentration initiale en ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_0 = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Afin de suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes, le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène dégagé au cours du temps, en cm^3 , dans des conditions où le volume molaire est $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

2.1 Montrer que la réaction de décomposition de l'eau de Javel est une réaction d'oxydo-réduction.

2.2 On détermine, à divers instants, le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène dégagé et on en déduit la concentration $[\text{ClO}^-]$ restant en fonction du temps ; on obtient la courbe $[\text{ClO}^-](t) = f(t)$ jointe en annexe (figure 1 de la page 5)..

2.2.1 Etablir la relation qui permet de calculer la concentration $[\text{ClO}^-](t)$ en fonction de $[\text{ClO}^-]_0$, $V(\text{O}_2)$, V_1 et V_m . **(0,75 point)**

2.2.2 Définir la vitesse volumique instantanée de disparition de l'ion hypochlorite à la date t ; la calculer à $t = 240$ s. **(0,5 point)**

2.2.3 A quelle date le volume $V(\text{O}_2)$ de dioxygène est-il égal à 200 cm^3 ? **(0,75 point)**

2.3 Sur le graphe de la figure 1 de la page 5, à rendre avec la copie, tracer l'allure de la courbe représentant l'évolution de $[\text{ClO}^-] = f(t)$ en l'absence d'ions cobalt. Justifier la réponse. **(0,5 point)**

EXERCICE 11 (04,25 points)

Les esters sont très abondants dans la nature. Les plus simples, dans les conditions ordinaires de température et de pression, sont liquides et le plus souvent odorants. Ils constituent ce qu'on appelle couramment les esters de fruit.

L'éthanoate d'éthyle, par exemple, existe dans la banane.

Sa formule semi-développée s'écrit : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$

Au cours d'une séance de travaux pratiques, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

Pour cela, le préparateur dissout $n = 0,25$ mol d'éthanoate d'éthyle dans de l'eau de façon à obtenir 500 mL de solution notée S_0 .

Chaque groupe d'élèves prélève 100 mL de la solution S_0 qu'il répartit dans 10 tubes (de 10 mL chacun) maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date $t = 0$.

A chaque date t , on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide formé dans le tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium.

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE

Pour la durée impartie à la séance de TP, un groupe d'élèves a pu obtenir les résultats suivants :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V _b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
n _E (10 ⁻³ mol)	5								

Dans ce tableau, n_E représente la quantité de matière d'ester restant dans un tube à la date t.

1.1 Ecrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Nommer les produits de la réaction. Préciser les caractéristiques de celle-ci.

(0,75 pt)

1.2 Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?

(0,25 pt)

1.3 Le groupe d'élèves a reporté dans le tableau la valeur 5.10⁻³ mol pour la quantité de matière n₀ d'ester présent dans chaque tube à la date t = 0. Vérifier, par un calcul simple, que cette valeur correspond bien à celle de n₀.

(0,25 pt)

1.4 Exprimer, en fonction de n₀, C_b et V_b, la quantité n_E d'ester restant dans un tube à la date t.

Calculer n_E à chaque date t ; recopier et compléter le tableau.

(01 pt)

1.5 Tracer la courbe représentative n_E = f(t) avec les échelles suivantes :

1cm pour 10 min en abscisses ; 2,5 cm pour 10⁻³ mol en ordonnées

(0,75 pt)

1.6 Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date t. Calculer cette vitesse à la date t₁=50 min.

En utilisant la courbe, expliquer qualitativement comment évolue cette vitesse au cours du temps.

1.7 Citer deux méthodes utilisables pour augmenter la vitesse de cette réaction.

EXERCICE 12

(03 points)

On considère l'oxydation lente d'une solution d'acide oxalique par les ions permanganate. L'équation-bilan de la réaction s'écrit : $2 MnO_4^- + 5 H_2C_2O_4 + 6 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 2 Mn^{2+} + 8 H_2O$

Les couples redox en jeu sont : MnO_4^- / Mn^{2+} et $CO_2 / H_2C_2O_4$

2.1. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples et retrouver l'équation de la réaction donnée ci-dessus.

(0,5 pt)

2.2. A une date t = 0, on mélange un volume V₁ = 50 mL de solution de permanganate de potassium de concentration molaire volumique C₁ = 0,02 mol.L⁻¹ et un volume V₂ = 45 mL d'acide oxalique de concentration molaire volumique C₂ = 0,06 mol.L⁻¹ acidifié par un volume v = 5ml d'acide sulfurique concentré. On suit l'évolution de la concentration molaire volumique des ions MnO_4^- et l'on obtient la courbe jointe en annexe.

2.2.1 Calculer les quantités de matière des réactifs mis en présence et vérifier que l'acide oxalique est en excès par rapport au permanganate de potassium

(0,5 pt)

2.2.2 En déduire la concentration [Mn²⁺] des ions manganèse en fin de réaction

(0,5 pt)

2.2.3 A quelle date la concentration [Mn²⁺] des ions manganèse est-elle égale à celle des ions permanganate restant en solution ? Représenter, sur le graphe fourni en annexe [à rendre avec la copie], l'allure de l'évolution de la concentration molaire volumique en ions manganèse au cours du temps.

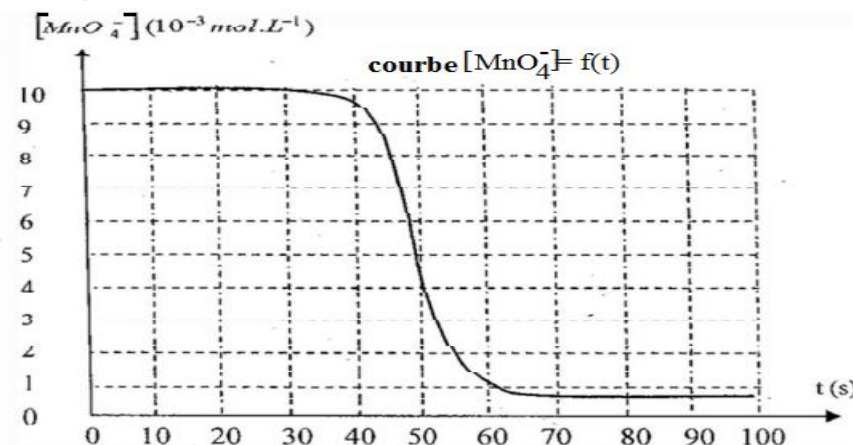
(0,5 pt)

2.3 Définir la vitesse volumique instantanée de disparition des ions permanganate MnO_4^- à une date t quelconque. Déterminer cette vitesse aux instants de date 10 s, 40 s et 80 s.

(0,5 pt)

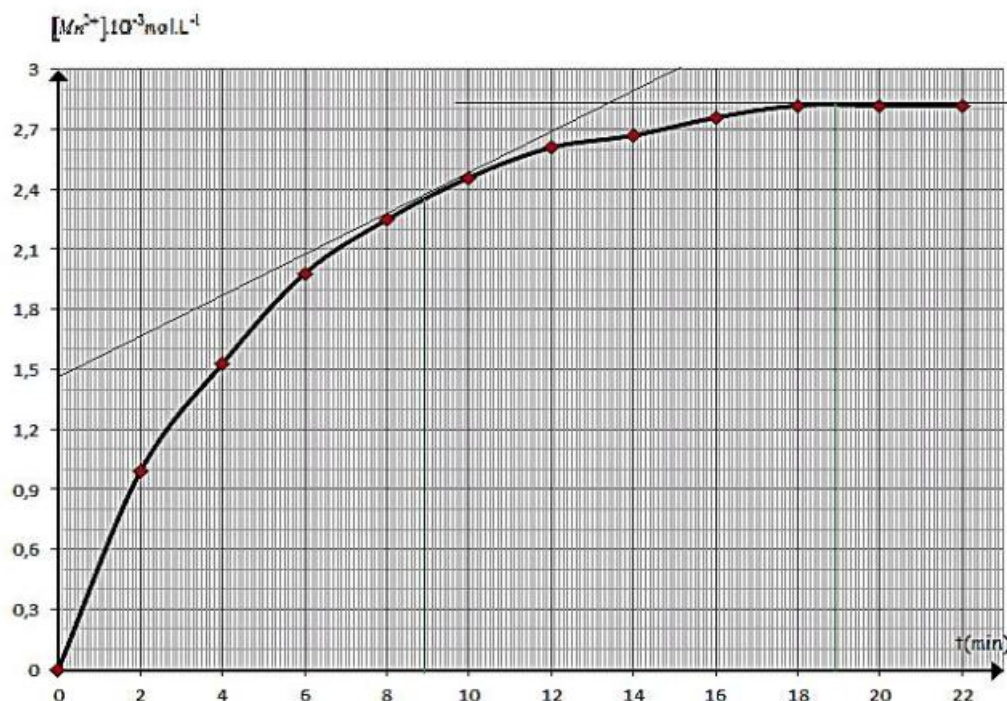
2.4 Sachant que les ions manganèse sont des catalyseurs de cette réaction expliquer comment cela permet d'interpréter les variations de la vitesse de la réaction.

(0,5 pt)



C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**CORRECTION DE LA SERIE D'EXERCICES DE CINETIQUE****EXERCICE 1**

1.1 Rôle de l'acide sulfurique : c'est un réactif.

1.2 Tracer de la courbe $[Mn^{2+}] = f(t)$.

Courbe représentant les variations de la concentration en ion manganèse en fonction du temps

1.3 Détermination graphique de vitesse instantanée de formation des ions manganèse :

La vitesse instantanée de formation des ions manganèse à une date donnée correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[Mn^{2+}] = f(t)$ à cette date.Graphiquement on trouve : $v(t_1 = 9 \text{ min}) \approx 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $v(t_2 = 19 \text{ min}) = 0$.

1.4 Relation entre les vitesses instantanées des ions manganèse et fer (II) :

$$\text{D'après l'équation de réaction on a : } \frac{n(Fe^{2+})_{réagi}}{5} = \frac{n(Mn^{2+})_{formé}}{1} \Rightarrow -\frac{\Delta n(Fe^{2+})}{5} = \frac{\Delta n(Mn^{2+})}{1}$$

$$\Rightarrow -\frac{dn(Fe^{2+})}{5} = \frac{dn(Mn^{2+})}{1} \Rightarrow -\frac{dn(Fe^{2+})}{5 \cdot dt} = \frac{dn(Mn^{2+})}{dt} ; \text{ or } -\frac{dn(Fe^{2+})}{dt} = v(Fe^{2+}) \text{ et } \frac{dn(Mn^{2+})}{dt} = v(Mn^{2+})$$

$$\Rightarrow \frac{v(Fe^{2+})}{5} = \frac{v(Mn^{2+})}{1}.$$

Dédution de $v(Fe^{2+})$: $v(Fe^{2+}) = 5 \times v(Mn^{2+})$; A.N : $v(Fe^{2+} \text{ à } t_1) \approx 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $v(Fe^{2+} \text{ à } t_2) = 0$.

1.5 Concentration initiale en ions fer II

A partir de la date $t = 18 \text{ min}$ la concentration des ions manganèse formés $[Mn^{2+}]$ ne varie plus quelque soit le volume de la solution de permanganate ajouté ; tous les ions fer (II) ont réagi.On a : $[Fe^{2+}]_{initiale} = 5 \times [Mn^{2+}]_{finale}$ A.N : $[Fe^{2+}]_{initiale} = 5 \times 2,82 \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.Dédution de la masse de fer : $m = C \times V \times M = 1,41 \cdot 10^{-2} \times 200 \cdot 10^{-3} \times 56 = 0,158 \text{ g} = 158 \text{ mg}$.

L'indication de l'étiquette est correcte car la valeur obtenue par le dosage est sensiblement égale à celle indiquée sur la boîte aux erreurs d'expérience près.

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 2 (03 points)**

2.1 On a : $n_{O_2} = \frac{V(O_2)}{V_m}$

2.2 On a $n(H_2O_2)_{\text{restant}} = n(H_2O_2)_{\text{initial}} - n(H_2O_2)_{\text{décomp}}$

Or $n(H_2O_2)_{\text{décomp}} = 2 n(O_2)$; d'où $n(H_2O_2)_{\text{restant}} = n(H_2O_2)_{\text{initial}} - 2 n(O_2)$

En divisant par V_0 on trouve :

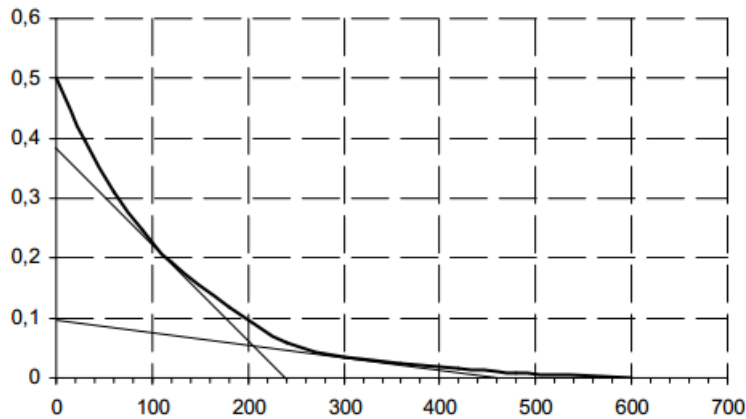
$$C_R = \frac{1 - 2 \frac{V(O_2)}{V_m}}{V_0} \quad (0,25 \text{ pt})$$

2.3

(01 pt)

t(min)	0	30	60	90	120	180	240	300	360	420	480	600
V(O ₂)(litre)	0	2,50	4,53	5,86	7,37	9,16	10,56	11,16	11,40	11,60	11,80	11,97
C _R (mol/L)	0,5	0,40	0,31	0,26	0,20	0,12	0,06	0,035	0,025	0,017	0,008	0,001

La courbe CR = f(t) a l'allure ci-après.



2.4 $v = - \frac{dC_R}{dt}$ correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $C_R = f(t)$

A la date $t = 120 \text{ min}$ $v_{120} \approx - \frac{0 - 0,2}{120 - 0} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.min}$

à $t = 360 \text{ min}$ $v_{360} \approx - \frac{0 - 0,1}{460 - 0} = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.min}$ (0,75 pt)

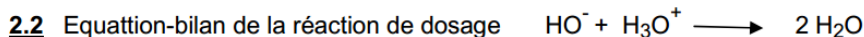
2.5 La vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée décroît avec le temps du fait que la concentration en eau oxygénée diminue. (0,25 pt)

2.6 En dérivant par rapport au temps expression $C_R = \frac{1 - 2n(O_2)}{V_0}$ on déduit :

$$\frac{dn(O_2)}{dt} = \frac{1}{2} \left(- \frac{dC_R}{dt} \right) V_0 \quad ; \quad \text{d'où } v_{\text{form}(O_2)} = \frac{1}{2} v_0 \cdot v_{\text{dispar}(H_2O_2)} \quad (0,5 \text{ pt})$$

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 3 (04 points)**

$$\underline{2.1} \quad [\text{HO}^-]_0 = \frac{n(\text{HO}^-)}{V_{\text{total}}} = \frac{CV}{2V} = \frac{C}{2} = 5.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \quad (0,25 \text{ pt})$$



A l'équivalence la solution est neutre puisqu'il s'agit d'un mélange d'acide fort et de base forte à l'équivalence ; donc la solution prend la teinte neutre du BBT, soit la coloration verte. **(0,50 pt)**

2.3

La réaction est lente et totale.

2.4

2.4.1 On a : $n(\text{alcool}) = n(\text{HO}^-) \text{ réagi} = n(\text{HO}^-) \text{ initial} - n(\text{HO}^-) \text{ restant}$

En divisant par le volume v on obtient :

$$C = [\text{HO}^-]_0 - \frac{C_a V_a}{v}$$

2.4.2 On complète le tableau. On obtient : **(01 pt)**

t (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
V _a (mL)		22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0
C (10 ⁻³ mol/L)	0	6	10	14	17	20	22,4	24,4	26	27	28

La courbe $C = f(t)$ a l'allure suivante :

$$\underline{2.4.3} \quad V(\text{alcool}) = \frac{dC}{dt}$$

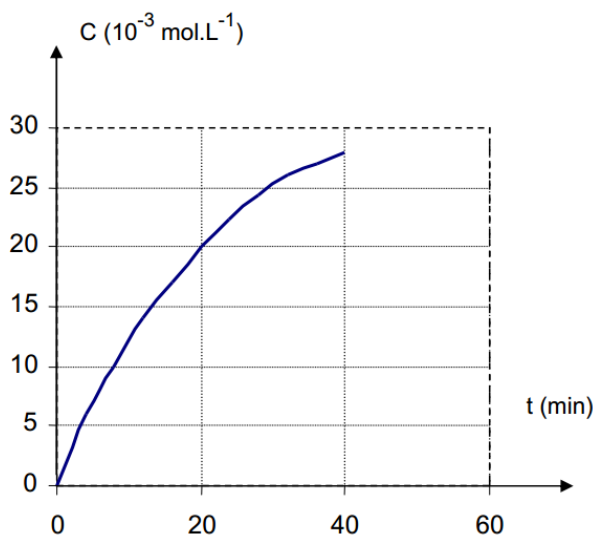
A chaque instant $v(\text{alcool})$ correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $C = f(t)$ à cette date.

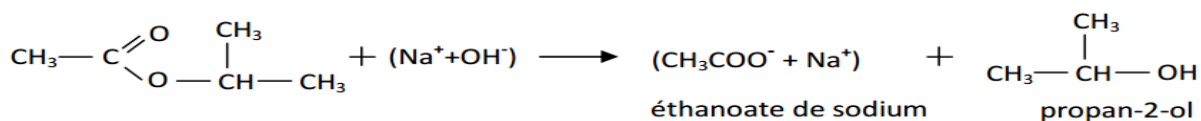
A $t_1 = 4 \text{ min}$ on trouve $V(\text{alcool})_1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

A $t_2 = 32 \text{ min}$. $V(\text{alcool})_2 = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

$V(\text{alcool})$ diminue car la concentration des réactifs diminue. **(0,75 pt)**

2.4.4 A 30°C la température du mélange est plus faible, la vitesse de réaction serait alors plus faible aux mêmes dates, la quantité de soude qui reste serait plus grande donc le volume d'acide nécessaire pour doser la soude serait plus grand.



C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 5****2.1** Equation-bilan de la réaction et nom des produits :**2.2**

2.2.1 La vitesse de formation v est définie par : $V = + \frac{dn}{dt}$; sa valeur correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $n = f(t)$ à la date t considérée.

A chaque date, on trace la tangente à la courbe $n = f(t)$; et on détermine le coefficient directeur.

On obtient les résultats suivants :

$$\text{A } t = 2 \text{ min : } v_2 = 43 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$\text{A } t = 5 \text{ min : } v_5 = 17 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$$

On a : $v_5 < v_2$, donc **la vitesse diminue**.

Justification : **la concentration des réactifs diminue → diminution de la vitesse**.

2.2.2 Définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la quantité de matière initiale du réactif limitant a réagi.

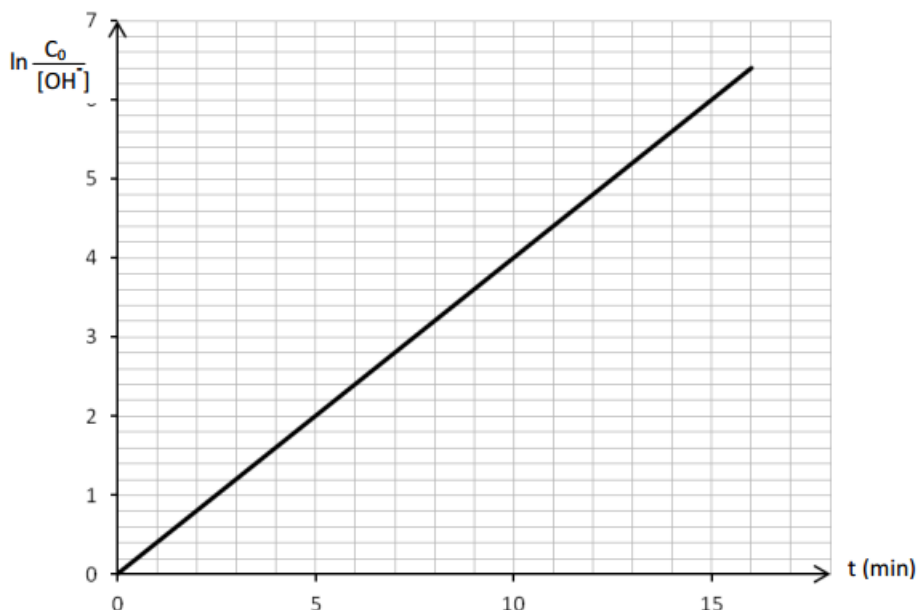
2.2.3

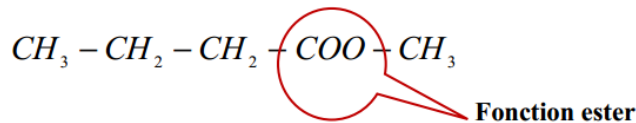
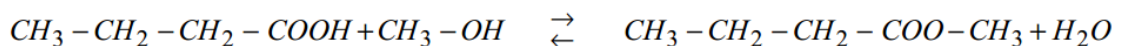
a) D'après le graphe la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue est : **$n_f = 200 \mu\text{mol}$**

b) A la date $t_{1/2}$ on a : $n_{\text{ester formé}} = \frac{n_{\text{ester finale}}}{2} = 100 \mu\text{mol}$ d'où, d'après le graphe, **$t_{1/2} = 1,6 \text{ min}$** .

2.3.**2.3.1**

a) Tracé de la courbe $\ln\left(\frac{C_0}{[\text{OH}^-]}\right) = f(t)$:



C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**b) Relation :**On a une droite qui passe par l'origine $\rightarrow \ln \frac{C_0}{[\text{OH}^-]} = kt$ (1) avec **k = pente = 0,4 min⁻¹****2.3.2**A la date $t_{1/2}$ la moitié des ions OH^- a réagi $\rightarrow [\text{OH}^-]_{1/2} = \frac{C_0}{2}$ (2)**2.3.3**Les équations (1) et (2) \rightarrow à $t_{1/2}$ on a : $\ln \frac{C_0}{[\text{OH}^-]_{1/2}} = kt_{1/2} \rightarrow \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = kt_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ Valeur de la constante k : **k = 0,4 min⁻¹****2.3.4** : Valeur de $t_{1/2}$:On a : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,4} = 1,7 \text{ min}$ Il y a accord entre les 2 valeurs; l'erreur relative est : $\frac{\Delta t_{1/2}}{t_{1/2}} = 0,06$ soit 6%.**EXERCICE 6****2.1. Préparation du butanoate de méthyle****2.1.1.** Le groupe fonctionnel présent dans le butanoate de méthyle :**2.1.2.** La famille du réactif B : alcool**2.1.3.** Formules semi-développées et noms des réactifs A et B :Pour A : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; acide butanoïquePour B : $\text{HO} - \text{CH}_3$; méthanol**2.1.4.** Equation-bilan de la réaction entre A et B :

C'est la réaction d'estérification (directe)

Caractéristiques de la réaction: elle est lente, limitée et athermique.

2.1.5. Calcul des quantités de matière minimales de A et B :

$$r = \frac{n_{\text{ester}}^{\text{obtenu}}}{n_{\text{ester}}^{\text{théorique}}} \cdot 100 \quad \text{or} \quad n_{\text{ester}}^{\text{théorique}} = n_A^{\text{minimal}} = n_B^{\text{minimal}} \Rightarrow r = \frac{n_{\text{ester}}^{\text{obtenu}}}{n_A^{\text{minimal}}} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$n_A^{\text{minimal}} = \frac{n_{\text{ester}}^{\text{obtenu}}}{r} \cdot 100 \quad \text{A.N.} : n_A^{\text{minimal}} = \frac{1}{67} \cdot 100 = 1,49 \text{ mol} \quad n_A^{\text{minimal}} = n_B^{\text{minimal}} = 1,49 \text{ mol}$$

2.2. Etude cinétique de la réaction :**2.2.1.** Si $n_A = 0,42 \times 1 = 0,42 \text{ mol}$; l'abscisse obtenue à partir du graphe vaut : **$t_1 \approx 60 \text{ min}$** .**2.2.2.** Déduction de la quantité de matière de D formée :

$$n_D^{\text{formé}} = n_A^{\text{réagi}} \quad \text{or} \quad n_A^{\text{réagi}} = n_{0,A} - n_A^{\text{restant}} \Rightarrow n_D^{\text{formé}} = n_{0,A} - n_A^{\text{restant}} \quad \text{A.N.} : n_D^{\text{formé}} = 1 - 0,42 = 0,58 \text{ mol}$$

$$n_D^{\text{formé}} = 0,58 \text{ mol}$$

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE

2.2.3. Calcul de la vitesse moyenne entre t = 0 et t = t₁ = 60 min :

$$V_m = \frac{n_A(t_0) - n_A(t_1)}{t_1 - t_0} \quad \text{AN : } V_m \approx \frac{1 - 0,42}{60} = 9,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

2.2.4. Vitesse instantanée à t = 45 min :

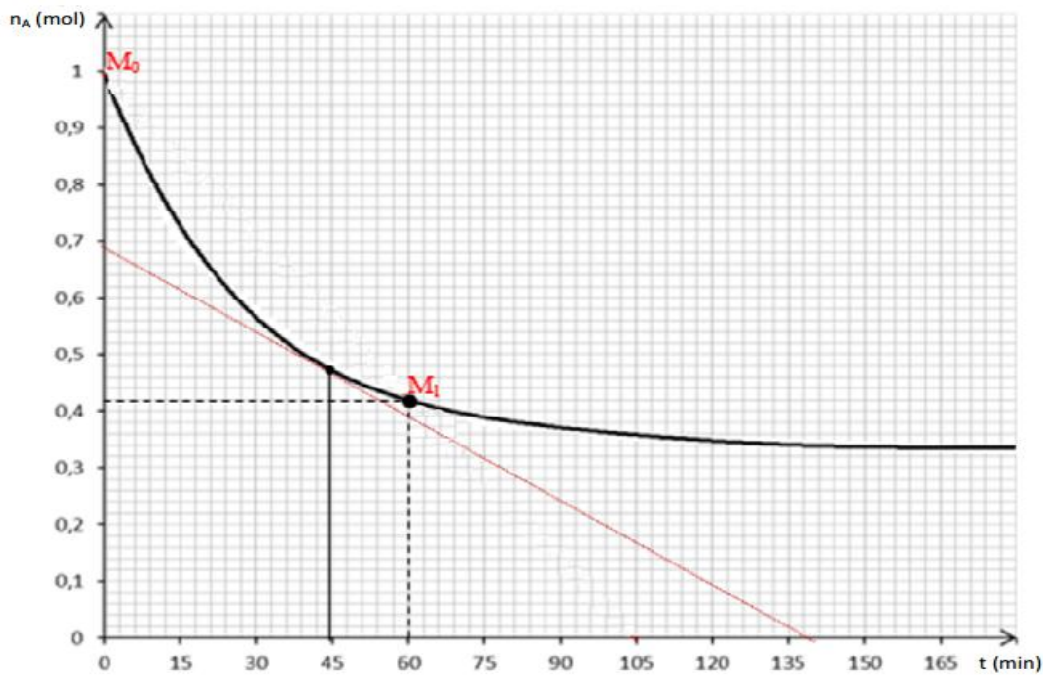
La vitesse instantanée est donnée par la relation: $V = -\frac{dn_A}{dt}$; graphiquement elle correspond à la

valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t = 45 min (voir courbe) :

On trouve : $V(t = 45 \text{ min}) \approx 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2.5. Détermination sans calcul de la vitesse moyenne entre t₂ = 165 min et t₃ = 180 min :

A partir de la date t ≈ 150 min, il n'y a plus variation de la quantité de matière de A : la vitesse moyenne est nulle ; la réaction est terminée.

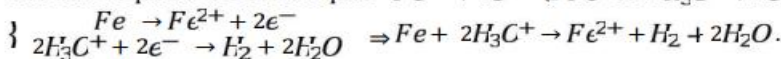


EXERCICE 7

2.1 Montrons qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction et précisons les couples redox mis en jeu:

Les couples redox Fe^{2+}/Fe et H_3C^+/H_2

Les demi-équations électroniques $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ et $2H_3C^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$



Il y a un transfert d'électrons donc c'est une réaction d'oxydoréduction.

2.2 Montrons que $[H_3O^+] = 0,1(1 - \frac{V}{60})$

$$n_{H_3C^+}^{restant} = n_{H_3C^+}^{initial} - n_{H_3C^+}^{reagi} \text{ or } n_{H_3C^+}^{initial} = C_a \cdot V_S \text{ et } n_{H_3C^+}^{reagi} = 2n_{H_2} = \frac{2V}{V_0} \Rightarrow n_{H_3C^+}^{restant} = C_a \cdot V_S - \frac{2V}{V_0}$$

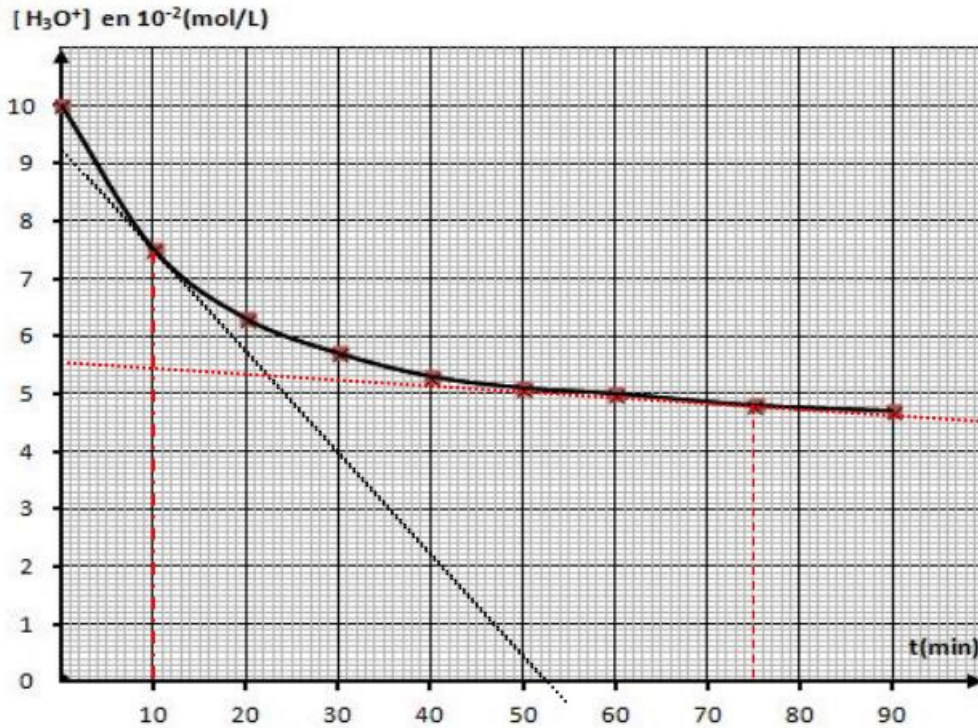
$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3C^+}^{restant}}{V_S} = C_a \cdot \frac{V_S}{V_S} - \frac{\frac{2V}{V_0}}{V_S} = C_a - \frac{2V}{V_0 \cdot V_S} = 0,1 - \frac{2 \cdot V}{24 \cdot 50} = 0,1 - \frac{2 \cdot V}{1200}$$

$$[H_3O^+] = 0,1 \cdot \left(1 - \frac{20 \cdot V}{1200} \right) = 0,1 \cdot \left(1 - \frac{V}{60} \right)$$

2.3.1 Recopions et complétons le tableau :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	75	90
V (mL)	0	15	22	26	28	29,5	30	31	32
[H ₃ O ⁺] en 10 ⁻² (mol/L)	10	7,5	6,3	5,7	5,3	5,1	5,0	4,8	4,7

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE



2.3.2 Définition : la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H₃O⁺ à une date t est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de la concentration en ions H₃O⁺.

2.3.3 Détermination des vitesses

On détermine les coefficients directeurs des tangentes à la courbe aux dates considérées :

à $t_0 = \text{min}$ $v(t_0) \approx 1.841 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

à $t_1 = 25 \text{ min}$ $v(t_1) \approx 6.66 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2.3.4 La vitesse de disparition diminue car la concentration des ions H₃O⁺ diminue.

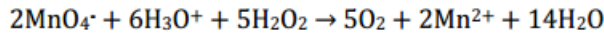
2.3.5 Les quantités de matière des ions Fe²⁺ et H₃O⁺ aux dates t₁ et t₂ :

$$n_{\text{H}_3\text{C}^+}^t = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_S \Rightarrow n_{\text{H}_3\text{C}^+}^1 = 0.075 \cdot 0.05 = 3.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{H}_3\text{C}^+}^2 = 0.048 \cdot 0.05 = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^t = \frac{n_{\text{H}_3\text{C}^+}^{\text{initial}} - n_{\text{H}_3\text{C}^+}^{\text{restant}}}{2} = \frac{C_a \cdot V_S - n_{\text{H}_3\text{C}^+}^{\text{restant}}}{2} = \frac{0.1 \cdot 0.05 - n_{\text{H}_3\text{C}^+}^{\text{restant}}}{2} \Rightarrow \begin{cases} n_{\text{Fe}^{2+}}^1 = 6.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ n_{\text{Fe}^{2+}}^2 = 1.30 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

Les résultats obtenus sont en accord avec la réponse de la question 2.3.4 car la vitesse diminue avec la concentration en ions H₃O⁺.

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**EXERCICE 8****1.1 Relation entre C et V₁**

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{5C_1V_1}{2} \quad \text{or } C = [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_0} = \frac{5C_1V_1}{2V_0}$$

1.2.1 Définition : la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée est l'opposée de la dérivée par rapport au temps de la concentration en eau oxygénée.

$$\text{Expression : } v(t) = -\frac{dC}{dt} \quad \text{or } C = \frac{5C_1V_1}{2V_0} \Rightarrow v(t) = -\frac{5C_1}{2V_0} \cdot \frac{dV_1}{dt}$$

1.2.2 v(t) est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date considérée multiplié par le coefficient $-\frac{5C_1}{2V_0}$.

Graphiquement $v(t_0=0) \approx 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $v(t_1=25 \text{ min}) \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Cette vitesse diminue car la concentration en eau oxygénée diminue.

1.2.3 Expression de C(t).

$$v = k \cdot C \quad \text{or } v = -\frac{dC}{dt} \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow -\frac{dC}{C} = k \cdot dt \Rightarrow \int \frac{dC}{C} = -\int k \cdot dt \Rightarrow \ln C = -k \cdot t + \text{cste} \Rightarrow$$

$$C = A \cdot e^{-kt} \quad \text{or à } t = 0 \text{ on a } C = C_0 \Rightarrow A = C_0 \quad \text{d'où } C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

1.2.4. Détermination graphique de k :

$$v = -\frac{5C_1}{2V_0} \cdot \frac{dV_1}{dt} \quad \text{or } v = -\frac{dC}{dt} = -\frac{d}{dt}(C_0 \cdot e^{-kt}) = k \cdot C_0 \cdot e^{-kt} \Rightarrow k = -\frac{5C_1}{2V_0 C_0} \cdot \frac{dV_1}{dt}$$

On détermine le coefficient directeur de la tangente au graphe $V_1 = f(t)$ à la date $t = 0$;

$$\text{soit } \left(\frac{dV_1}{dt} \right) = \text{pente} \approx -0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

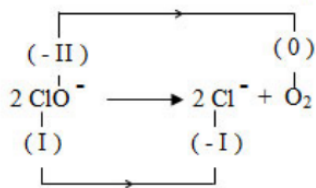
$$\Rightarrow k \approx -\frac{5 \cdot 201 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10 \cdot 91 \cdot 10^{-2}} \cdot (-0,6) = 3,31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

1.2.5 Temps de demi-réaction :

$$\text{à } t = t_{1/2} \text{ on a } C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow V_1 = \frac{V_1(t=0)}{2} ; \text{ du graphe on tire } t_{1/2} = 21 \text{ min}$$

Exercice 10 :

2.1 : On utilise les nombres d'oxydation :



Le nombre d'oxydation de l'élément chlore décroît de +I à -I et celui de l'oxygène croît de -II à 0 \rightarrow la décomposition de ClO^- est une réaction rédox.

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE

2.2 :

2.2.1 : Relation donnant $[\text{ClO}^-]$ On a $n(\text{ClO}^-) = n(\text{ClO}^-)_{\text{initial}} - n(\text{ClO}^-)_{\text{transforme}}$

$$\rightarrow n(\text{ClO}^-) = n(\text{ClO}^-)_0 - 2n(\text{O}_2) \rightarrow [\text{ClO}^-] = [\text{ClO}^-]_0 - \frac{2V(\text{O}_2)}{V_1 \cdot V_m}$$

2.2.2 : Définition de la vitesse volumique instantanée de disparition de ClO^- . $v(t)$ est l'opposée de la dérivée par rapport au temps de $[\text{ClO}^-]$

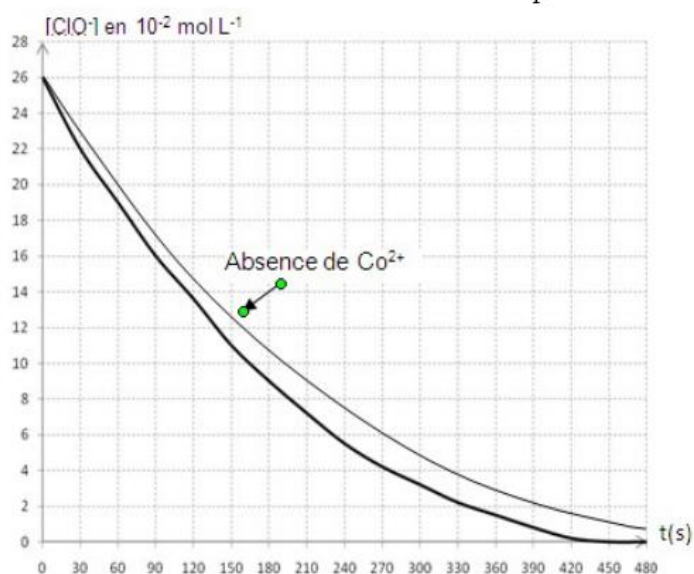
$$v(t) = -\frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} \rightarrow \text{correspond à la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente}$$

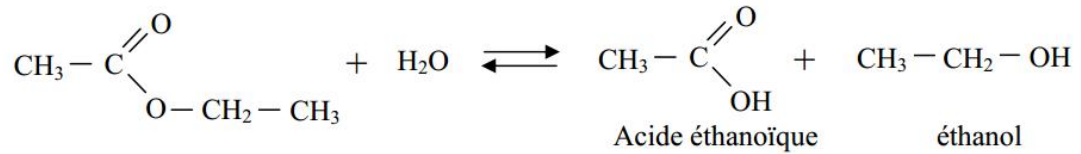
à la courbe $[\text{ClO}^-] = f(t)$ à la date t .Valeur de la vitesse à la date $t_1 = 240$ s : graphiquement, on trouve

$$v(t_1) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2.2.3 : Date à laquelle $v(\text{O}_2) = 200 \text{ cm}^3$

$$\text{On calcule } [\text{ClO}^-]; \text{ soit } [\text{ClO}^-] = 2,6 \cdot 10^{-1} - \frac{2 \times 0,2}{22,4 \times 0,1} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit la date t graphiquement : $t = 195$ s2.3 : A l'absence d'ions Co^{2+} la décomposition est plus lente (voir courbe ci-jointe).

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**Exercice 11: (4,25 points)****1.1 :**

La réaction est lente, limitée (par la réaction inverse) et athermique.

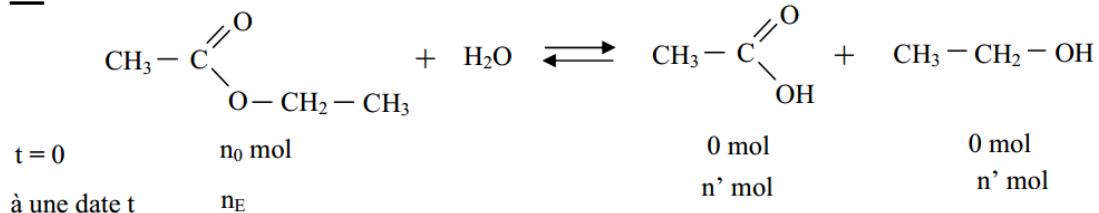
1.2 :

On place les tubes dans la glace avant chaque dosage pour bloquer la réaction.

1.3 :

La quantité de matière n_0 d'ester présent dans chaque tube à la date $t = 0$.

$$n_0 = \frac{n}{V} V_p = \frac{0,25}{500} \times 10 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

1.4 :

Le nombre de mol n' d'acide formé dans un tube, à la date t , est égal au nombre de mol d'ester disparu ;
d'où le nombre de mol d'ester restant est donné par : $n_E = n_0 - n'$

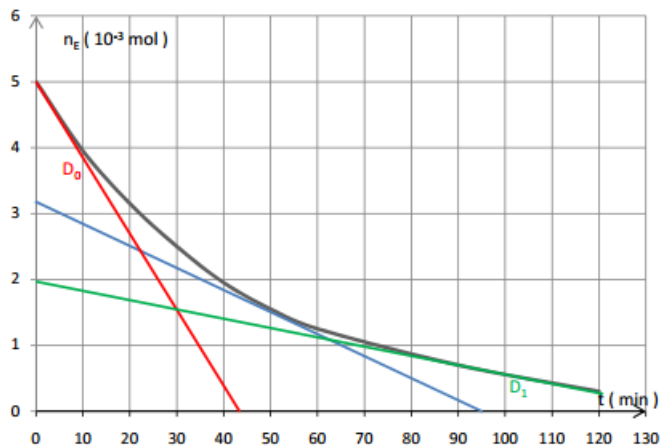
A l'équivalence de la réaction de dosage on a : $n' = n_b \rightarrow n' = C_b V_b$

La quantité de matière n_E d'ester restant à la date t est donnée par l'expression : $n_E = n_0 - C_b V_b$

Ce qui permet de compléter le tableau ; soit :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
Vb (mL)	0,0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
$n_E (10^{-3} \text{ mol})$	5	3,95	3,15	2,50	1,95	1,55	1,25	0,70	0,30

La courbe $n_E = f(t)$ est représentée ci-après :

C4 : CINETIQUE CHIMIQUE**1.5 :****1.6 :**

$$V = - \frac{dn_E}{dt}$$

$$V_{50} = - \frac{(3 - 0) \cdot 10^{-3}}{(0 - 90)} = 3,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

La vitesse est donnée par l'opposé de la pente de la tangente à la courbe en chaque point.

A partir de la courbe, on constate que l'opposé de la pente de la tangente à la courbe diminue au cours du temps. Comparer par exemple, sur le graphique, la pente de D_0 (tangente à $t = 0$) et celle de D (tangente à $t = 120$ min).

Donc la vitesse diminue au cours du temps.

1.7 :

Pour augmenter la vitesse de cette réaction, on peut :

- Augmenter la température du milieu réactionnel.
- Utiliser un catalyseur