Matière : Sciences
Physiques
Chimique
Chimique
Téléphone : 78.117.74.33

Exercice 1:

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol permettent de réaliser la synthèse d'un arome souvent utilisé pour son odeur de poire.

Un groupe d'élèves se propose de synthétiser l'arôme tout en suivant l'évolution de la réaction au cours du temps. Pour ce faire, il dispose, dans le laboratoire de leur lycée, de deux flacons de liquides dont les étiquettes portent les indications ci-après

Flacon 1 : Solution d'acide éthanoïque ; pourcentage en masse d'acide pur 57,10 % ; densité 1,05

Flacon 2: Propan-1-ol pur; masse volumique: 803 kg.m⁻³.

Le groupe prélève des volumes V_1 et V_2 respectivement d'acide éthanoïque et de propan-1-ol de façon à réaliser un mélange de 0,6 mol de propan-1-ol et 0,6 mol d'acide éthanoïque et y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Le mélange est chauffé à reflux.

- 1. Donner le nom de la réaction qui se produit dans le mélange et préciser ses caractéristiques.
- **2.** Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'arôme synthétisé.
- 3. Déterminer les volumes V₁ et V₂ initialement mélangés.
- **4.** Par une méthode appropriée, les élèves déterminent à divers instants t, le nombre de moles n d'acide éthanoïque restant. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-après :

| t (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| n (mol) | 0,60 | 0,45 | 0,33 | 0,26 | 0,23 | 0,21 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |

- a. Tracer la courbe n = f(t). Echelles: 1 cm pour 0,05 mol et 1 cm pour 10 min
- **b.** Déterminer graphiquement la vitesse de disparition de l'acide éthanoïque à chacune des dates suivantes : $t_1 = 20 \text{ min}$; $t_2 = 40 \text{ min}$; $t_3 = 75 \text{ min}$. Comparer ces vitesses.
- c. Préciser la date à laquelle l'équilibre est atteint. Déterminer à cet instant le pourcentage d'acide ayant réagi.
 - **d.** Quel est l'intérêt de procéder à un chauffage à reflux pour synthétiser l'arôme ? Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ?

Exercice 2:

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



Excellez avec les meilleurs professeurs!

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 :

$$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H_3O^+ \rightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12 H_2O.$$

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 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| [Mn ²⁺](10 ⁻³ mol.L ⁻¹ | 0,00 | 0,99 | 1,53 | 1,98 | 2,25 | 2,46 |

| t (min) | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $[Mn^{2+}](10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ | 2,61 | 2,67 | 2,76 | 2,82 | 2,82 | 2,82 |

- 1. Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.
- 2. Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps. Echelle : 1 cm \rightarrow 2 min et 1 cm \rightarrow 0,3.10⁻³ mol.L⁻¹.
- 3. Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 19$ min.
- **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 $t_1 = 10$ min et $t_2 = 19$ min.
- **5.** Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré.

A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ?

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

Exercice 3:

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'éthanoate de butyle

CH₃—COO — (CH₂)₃—CH₃) et une solution d'hydroxyde de sodium. Pour cela, on introduit dans un bécher placé dans un bain d'eau glacée, 20 mL de l'ester de densité d = 0,88 et 80 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2,5 mol.L⁻¹.

A partir du mélange obtenu on remplit neuf (9) tubes à essais contenant chacun 10 mL du mélange.

- 1. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit dans chaque tube. Rappeler le nom de cette réaction.
- 2. Calculer la concentration molaire initiale de l'ester dans chaque tube.
- 3. L'un des réactifs est en excès ; lequel ? Justifier la réponse.
- **4.** Une méthode chimique appropriée a permis de suivre l'évolution de la concentration molaire de l'alcool formé au cours du temps. Les résultats obtenus sont les suivants :



Excellez avec les meilleurs professeurs!

| t (min) | 0 | 2 | 6 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| [alcool] (mol.L ⁻¹) | 0,00 | 0,25 | 0,65 | 0,93 | 1,15 | 1,34 | 1,45 | 1,48 | 1,52 |

- **a.** Tracer la courbe donnant la concentration de l'alcool en fonction du temps. Echelle : 1cm pour 2 min ; 1cm pour 0,1 mol.L⁻¹
- **b.** Déterminer, en mol.L⁻¹.min⁻¹, la vitesse volumique de formation de l'alcool aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min. Interpréter l'évolution de cette vitesse.
- c. Montrer que la réaction est totale.
- d. Définir le temps de demi-réaction et déterminer sa valeur.

On donne les masses molaires en g.mol⁻¹: M(C) = 12; M(O) = 16; M(H) = 1

Exercice 4:

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) par les ions iodures en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit :

$$H_2O_2 + 2 I^- + 2 H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4 H_2O$$

1. Etude théorique de la réaction :

Identifier, dans l'équation bilan de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréductions mis en jeu et écrire leurs demi-équations électroniques correspondantes.

2. Suivi de la réaction :

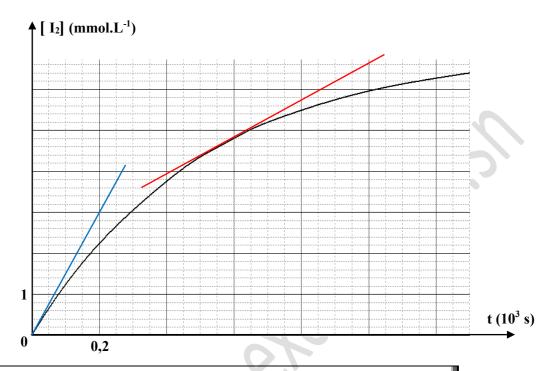
A la date t=0s, on mélange un volume $V_1=20.0$ mL d'une solution d'iodure de potassium $(K^+;\Gamma)$ de concentration $C_1=0.10$ mol. L^{-1} acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 8.0 mL d'eau et un volume $V_2=2.0$ mL d'eau oxygénée de concentration $C_2=0.10$ mol. L^{-1} .

- a. Calculer les concentrations initiales des réactifs initialement introduites.
- **b.** Le mélange initial est-il stechiométrique ? Si non déduire le réactif limitant.
- c. Déterminer la valeur théorique de la concentration en diiode formée $[I_2]_{\infty}$ lorsque la transformation est terminée.

3. Exploitation des résultats :

Le tracé de la courbe ci-dessous représente les variations de la concentration en diiode formée en fonction du temps

- a. Définir la vitesse instantanée volumique de formation du diiode à une date t.
- **b.** Déterminer graphiquement la vitesse instantanée volumique de formation du diiode à la date $t_1 = 0$ s puis à $t_2 = 600$ s.
- c. Comment évolue la vitesse de réaction au cours du temps ? Justifier.
- d. Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation?
- e. Déterminer le temps de demi-réaction à partir de la courbe ?



Exercice 5:

Un groupe d'élèves, sous la supervision de leur professeur, étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle. L'éthanoate d'éthyle est un ester qui peut être utilisé comme solvant.

A la date t = 0 s, il effectue un mélange équimolaire d'ester et d'hydroxyde de sodium, de volume V = 1 L, contenant $n_{ester} = 5.10^{-2}$ mol et $n_{soude} = 5.10^{-2}$ mol. Le mélange est maintenu à une température constante

Toutes les quatre minutes, le groupe d'élèves prélève 5 mL du mélange qu'il dilue avant de doser l'hydroxyde de sodium restant par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire Ca = 10⁻² mol.L⁻¹. On désigne par Va le volume d'acide versé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| t (min) | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Va (mL) | 25,0 | 22,0 | 19,8 | 18,0 | 16,5 | 15,0 |
| [ester](mol.L ⁻¹) | | | | | | |

| t (min) | 24 | 28 | 32 | 36 | 40 | 44 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Va (mL) | 13,8 | 12,8 | 12,0 | 11,5 | 11,0 | 10,5 |
| [ester](mol.L ⁻¹) | | | | | | |

1. Définir la saponification et rappeler ses caractéristiques.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

- 2. Quel est l'intérêt de la dilution avant le dosage?
- 3. L'équation bilan complète de la réaction de saponification s'écrit :

$$H_3C - C - O - C_2H_5 + (Na^+ + HO^-) \longrightarrow (H_3C - COO^- + Na^+) + C_2H_5 - OH$$

a. Montrer que la concentration de l'ester contenu dans chaque prélèvement est donnée par la relation :

[ester] =
$$\frac{0.01 \times V_a}{5}$$
 en mol.L⁻¹ avec Va en mL.

- **b.** Recopier le tableau ci-dessus et le compléter en calculant la concentration de l'ester pour chaque prélèvement.
- c. Tracer la courbe représentative de la concentration de l'ester en fonction du temps : [ester] = f(t). Echelles : 1 cm pour 4 min ; 1 cm pour $0.5.10^{-2}$ mol.L⁻¹
- 4. Le groupe d'élèves s'intéresse à la vitesse de la réaction.
 - **a.** Déterminer graphiquement la vitesse moyenne de disparition de l'ester entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 30$ min.
 - **b.** Donner la relation définissant la vitesse instantanée de disparition de l'ester. Déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse à $t_0 = 0$ min et à $t_3 = 20$ min. Dans quel sens évolue la vitesse instantanée ? Justifier cette évolution.

Exercice 6 :

- ✓ Potentiels normaux des couples redox : E° (Zn²⁺/Zn) = -0.76 V et E° (H₃O⁺/H₂) = 0.00 V.
- ✓ Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_0 = 24$ L.mol⁻¹.
- ✓ Masse molaire en g.mol⁻¹ : Cl = 35.5 ; H = 1 ; O = 16 ; Zn = 65.4.

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre deux couples. A t=0 s, on introduit une masse m=1g de zinc en poudre dans un ballon contenant V=40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration Ca=0,5 mol.L⁻¹. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume $V(H_2)$. A chaque instant on désigne par x le nombre de mole d'acide disparu et par C_R sa concentration molaire résiduelle.

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2. Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation précédemment écrite, établir les relations :

$$x = \frac{V(H_2)}{12}$$
 et $C_R = 0.5 - 25x$. (x est en mol, $V(H_2)$ en L et C_R en mol.L⁻¹).

3. Compléter le tableau de mesure ci-dessous et tracer la courbe $C_R = f(t)$. Choisir une échelle judicieuse à préciser.

| t (min) | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---------------------------------------|---|------|-----|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| $V(H_2)(mL)$ | 0 | 57,6 | 96 | 124,8 | 144 | 163,2 | 177,6 | 187,2 | 201,6 |
| x (mol) | | | | | | | | | |
| C _R (mol.L ⁻¹) | | | | | | | | | |

- **4.** Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions H_3O^+ entre les dates $t_1 = 200$ min et $t_2 = 500$ min.
- 5. Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium à la date $t_1 = 200$ min.
- **6.** Déterminer la concentration C_1 de la solution en ion Zn^{2+} à t = 300 min.
- 7. Déterminer la concentration C₂ de la solution en ion Zn²⁺ en fin de réaction et calculer la masse m_r de zinc restant.
- **8.** Etablir une relation entre les vitesses instantanées de disparition de H₃O⁺ et de formation de Zn²⁺. En déduire la vitesse instantanée de formation de Zn²⁺ à t₁ = 200 min.
- 9. Définir le temps de demi-réaction. Déterminer graphiquement sa valeur.

Exercice 7:

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

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 mol.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^+ restante dans la solution dont le volume Vs = 50 mL est considéré comme constant.

L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$Fe + 2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

- 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.
- 2.
- **a.** En tenant compte de l'équation-bilan, montrer que la concentration des ions H_3O^+ restante en solution à une date t, s'écrit :

 $[\mathbf{H}_3\mathbf{O}^+] = \mathbf{0}, \mathbf{1} \left(1 - \frac{\mathbf{V}}{60}\right)$; avec V volume du dihydrogène formé, en mL, à la date considérée.

b. Compléter le tableau et tracer la courbe $[H_3O^+] = f(t)$ en utilisant l'échelle:

1 cm
$$\to$$
 5 min; 1 cm \to 1.10⁻² mol.L⁻¹

| 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 |
| [H ₃ O ⁺] .10 ⁻² mol.L ⁻¹ | | | | | | | | | |

- c. Définir la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H₃O⁺à une date t.
- **d.** Déterminer graphiquement la vitesse instantanée volumique de disparition des ions H_3O^+ à la date $t_1 = 10$ min puis à $t_2 = 75$ min.
- e. Comment évolue la vitesse de disparition des ions H₃O⁺ au cours du temps ? Justifier l'évolution de cette vitesse.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

- **f.** Déterminer les quantités de matière des ions Fe^{2+} et H_3O^+ aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 75$ min.
- **g.** Les résultats trouvés pour les ions hydronium H₃O⁺ sont-ils en accord avec la réponse à la question 2.d.
- 3. Représenter sur le même système d'axes l'allure de la courbe $[H_2O_2] = f(t)$ dans les cas suivantes. Les quantités initiales sont conservées.
 - a. On utilise du fer en copeaux à la place du fer en poudre.
 - **b.** On augmente la température du milieu réactionnel.

Exercice 8 :

On donne les potentiels standards des deux couples redox suivants : $E^{\circ}(H_2O_2/H_2O) = 1,77 \text{ V}$ et $E^{\circ}(O_2/H_2O_2) = 0,68 \text{ V}$.

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction naturelle entre les deux couples.
- 2. On réalise en présence d'ions Fe²⁺ de concentration C₁ une telle décomposition. L'expérience est réalisée à température constante. On considère que le volume V de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène reste constant et que le volume molaire d'un gaz est V_m = 24 L.mol⁻¹. On utilise V = 10 mL de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire volumique C. On ajoute quelques gouttes du catalyseur et on note à divers instants le volume du gaz de dioxygène dégagé. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 |
|--|-----|------|------|------|------|------|
| V(O ₂) (mL) | 0 | 1,56 | 2,74 | 3,65 | 4,42 | 5,56 |
| [H ₂ O ₂] _{restante} .10 ⁻² mol.L ⁻¹ | 6,6 | | | | | |

a. Montrer que la concentration volumique du peroxyde d'hydrogène restant en solution est de la forme:

$$[H_2O_2]_{restante} = C - 2 \frac{V(O_2)}{V.V_m}$$

- **b.** Compléter le tableau puis tracer la courbe $[H_2O_2]_{restante} = f(t)$.
- **c.** Définir la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène. A quelle date cette vitesse est maximale ?
- **d.** Déterminer graphiquement en (mol.L⁻¹.min⁻¹) la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène aux dates t₁ = 5 min et t₂ = 15 min. En déduire le sens de l'évolution de la vitesse volumique instantanée disparition du peroxyde d'hydrogène au cours du temps.
- e. Déterminer le temps de demi-réaction.
- 3. Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation du dioxygène et de disparition de l'eau oxygénée (H_2O_2). En déduire la vitesse de formation du dioxygène à la date $t_2 = 15$ min.

Exercice 9:

Un groupe d'élèves se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester, le propanoate d'éthyle.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

Pour ce faire, Il prépare dix échantillons qu'il introduit dans des erlenmeyers. Chaque échantillon contient 9.0 mL d'eau et $n_0 = 0.1 \text{ mol}$ de propanoate d'éthyle à l'instant initial t = 0.

A cet instant t = 0, les erlenmeyers sont placés dans une étuve dont la température est maintenue à la température de 80 °C.

A la date t, un erlenmeyer est retiré et placé dans de l'eau glacée. L'acide carboxylique formé dans l'erlenmeyer est alors dosé, en présence de phénolphtaléine, par une solution d'hydroxyde de sodium $(Na^+ + OH^-)$ de concentration molaire $C_b = 3.0$ mol. L^{-1} .

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant où V_b représente le volume d'hydroxyde de sodium à l'équivalence et n_E la quantité de matière d'ester restant dans l'échantillon à l'instant t.

| t (min) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 |
|----------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| V _b (mL) | 0,0 | 3,7 | 7,5 | 10,2 | 12,5 | 16,0 | 19,2 |
| n _E (mol) | | | | | | | |

- 1. Pourquoi les erlenmeyers sont placés dans de l'eau glacée avant chaque dosage ?
- 2. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'ester.
- 3. Le mélange initial est-il stœchiométrique ? Justifier.

Masse volumique de l'eau $\rho = 1$ g.mL⁻¹

4. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage. Montrer que la quantité de matière d'ester n_E restant dans chaque échantillon au moment du dosage est donnée par la relation :

$$\mathbf{n}_{\mathrm{E}} = \mathbf{n}_{\mathrm{0}} - \mathbf{C}_{\mathrm{b}} \mathbf{V}_{\mathrm{b}}.$$

- Compléter le tableau et tracer la courbe $n_E = f(t)$.
- 5. Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester à la date t et déterminer sa valeur pour $t_1 = 10$ min et pour $t_2 = 40$ min. Comment évolue cette vitesse, justifier.
- 6. Lorsque l'équilibre est atteint, le volume d'hydroxyde de sodium versé vaut $V_b = 26,7$ mL. Déterminer le rendement de la réaction d'hydrolyse. Commenter cette valeur.

Exercice 10:

Un groupe d'élèves, sous la supervision de leur professeur, se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque (HCOOH) avec un mono alcool saturé B.

- 1. Donner la formule brute d'un alcool ayant n atomes de carbone.
- 2. L'alcool B peut être obtenu par hydratation d'un alcène. L'hydratation de 5,6 g d'alcène produit 7,4 g d'alcool B. Montrer que la formule brute de l'alcool est C₄H₁₀O.
- **3.** L'oxydation ménagée de l'alcool B donne un composé organique qui réagit avec la 2,4-DNPH, mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. En déduire la formule semi-développée et le nom de cet alcool B.
- **4.** L'acide méthanoïque réagit avec l'alcool B pour donner un ester E.
 - a. Ecrire la formule semi-développée et donner le nom de l'ester E.
 - **b.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification en utilisant les formules brutes des composés.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

5. A une température T, maintenue constante, le groupe d'élèves prépare plusieurs tubes contenant chacun 4.10⁻² mol d'acide méthanoïque et 4.10⁻² mol de l'alcool B. Le volume de chaque tube est V = 5 mL. A une date t, il détermine par une méthode appropriée le nombre de moles n d'acide restant dans chaque tube et il obtient le tableau ci-après.

| t (min | 0 | 2 | 4 | 6 | 9 | 12 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| n(mmol) | 40,0 | 32,0 | 27,2 | 24,8 | 22,0 | 20,0 | 18,3 | 16,8 | 15,6 | 14,0 | 14,0 |
| [ester] mol.L ⁻¹ | | | | | | | | | | | |

a. Montrer que la concentration de l'ester peut se mettre sous la forme :

[ester] = 0.2(40 - n) avec n en mmol.

b. Compléter le tableau et tracer la courbe représentative de l'évolution de la concentration de l'ester E formé au cours du temps en respectant l'échelle suivante :

Ordonnée: 1 cm pour 0,5 mol/L et abscisse 1 cm pour 4 min.

- c. Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'ester E. Déterminer la valeur de cette vitesse aux dates t₀ = 4 min et t₁ = 20 min. Comment évolue la vitesse de formation de cet ester au cours du temps ? Justifier l'évolution de la vitesse
- d. Déterminer la composition molaire du système final.

Exercice 11:

Le butanoate de méthyle est utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire et dans la parfumerie pour son odeur de pomme.

Sa formule semi développée s'écrit :

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

- 1. Préparation du butanoate de méthyle.
 - **1.1.** Recopier la formule, entourer puis nommer le groupe fonctionnel présent dans la molécule du butanoate de méthyle.
 - **1.2.** Le butanoate de méthyle est obtenu en faisant réagir deux composés organiques A et B. Le réactif A est un acide carboxylique. Préciser la famille du réactif B.
 - 1.3. Ecrire les formules semi-développées puis donner les noms des réactifs A et B.
 - **1.4.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les composés A et B. Donner le nom de cette réaction ; préciser ses caractéristiques.
 - **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. Etude cinétique de la réaction chimique.

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

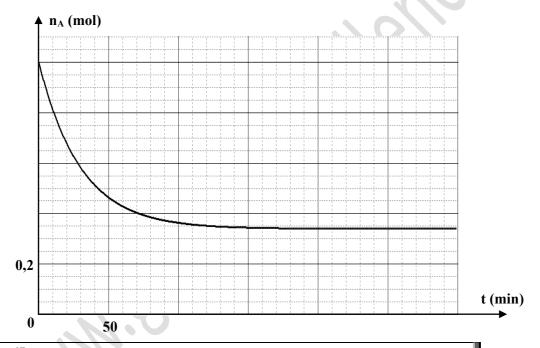
 $A + B \rightleftharpoons D + H_2O$ où D est le butanoate de méthyle.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

A la date $t_o = 0$, on réalise un mélange équimolaire des réactifs A et B : $n_{oA} = n_{oB} = 1$ 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 $n_A = f(t)$ ci-dessous. Par exploitation de cette courbe :

- **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.
- 2.2. Déduire, à cette date t₁, la quantité de matière de butanoate de méthyle formé.
- **2.3.** Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique entre le début de la réaction et la date t₁.
- **2.4.** Déterminer la vitesse instantanée de disparition de l'acide carboxylique à la date t = 50 min.
- **2.5.** Déterminer, sans faire de calcul, la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique A entre les dates $t_2 = 165$ min et $t_3 = 180$ min. Interpréter cette valeur.



Exercice 12 :

On traite une masse m = 2.0 g de carbonate de calcium par un volume $V_S = 100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C = 100 mmol.L⁻¹.

L'équation bilan de la réaction est : $CaCO_{3(S)}$ + 2 $H_3O^+_{(aq)}$ \rightarrow $Ca^{2+}_{(aq)}$ + $CO_{2(g)}$ + 3 H_2O

Le dioxyde de carbone CO_2 formé est récupéré grâce à un montage approprié. Son volume noté $V(CO_2)$ est mesuré à la température T=293~K et sous la pression P=101,3~kPa. Le graphe donnant les variations du volume de dioxyde de carbone en fonction du temps est donné par la courbe ci-dessous.

On désigne par x le nombre de mole de CaCO3 ayant réagi à chaque instant.

1. Exprimer V(CO₂) en fonction de x, de la température T et de la pression P.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

2. Montrer que l'expression de la vitesse volumique de formation de CO₂ en fonction de V(CO₂), de la température T, de la pression P et du volume V de la solution est :

$$v = \frac{P}{RTV} \times \frac{d \ V(CO_2)}{dt}$$
; où R est la constante du gaz parfait

- 3. Déterminer graphiquement la vitesse volumique de formation de CO_2 à l'instant t = 0 en mmol.L⁻¹.s⁻¹. La tangente à la courbe à l'instant t = 0 est tracée en pointillé sur la figure.
- 4. Trouver le temps de demi-réaction.
- 5. Déterminer la concentration en ions calcium dans la solution au temps de demi-réaction.

Données : R = 8,314 SI ; Masses molaires atomiques en g/mol : M(C) = 12 ; M(O) = 16 ; M(Ca) = 40



Exercice 13:

Données en g.mol⁻¹: M(Cu) = 63.5; M(Ag) = 108.

- 1. Pour étudier la cinétique d'une transformation chimique totale, on plonge à l'instant t=0 une lame de cuivre de masse $m_0=3,175$ g dans un échantillon de volume $V_S=200$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3$) de concentration molaire volumique C_0 .
 - L'équation-bilan de cette transformation peut s'écrire comme suit :

$$Cu + 2 Ag^+ \rightarrow 2 Ag + Cu^{2+}$$

A partir de résultats de mesures, on a tracé la courbe ci-dessous représentant la masse m d'argent formé en fonction du temps t. La droite (Δ) sur représente la tangente à la courbe m = f(t) à l'instant t = 0.

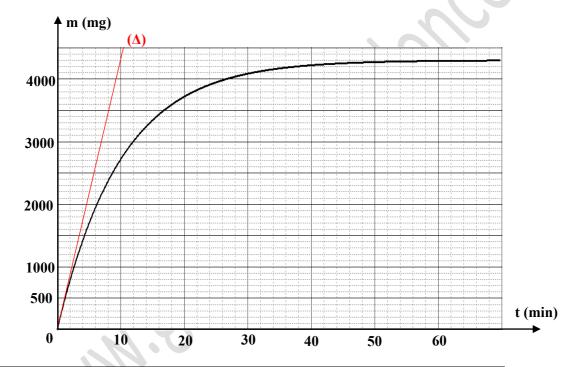
- **a.** Cette transformation est-elle rapide ou lente ? Justifier.
- b. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples redox mis en jeu.



- Excellez avec les meilleurs professeurs!
- c. Déterminer graphiquement la valeur de la masse maximale m(Ag)_{max} d'argent formé.
- **d.** Montrer que les ions Ag⁺ constituent le réactif limitant.
- e. En déduire la concentration C₀ de la solution de nitrate d'argent.
- f. Pour cette réaction, définir le temps de demi-réaction et déterminer graphiquement sa valeur
- 2. On s'intéresse au suivi cinétique de la réaction.
 - **e.** Montrer que la vitesse volumique de formation des ions Cu²⁺, en mol.L⁻¹.min⁻¹, à l'instant t, s'écrit sous forme :

$$V = \frac{1}{216 \times V_S} \times \frac{dm}{dt}$$

- **f.** Déterminer en mol.L⁻¹.min⁻¹ la valeur de la vitesse volumique de formation des ions Cu^{2+} aux dates t = 0 et t = 20 min.
- **g.** Quel est le facteur cinétique responsable de l'évolution de cette vitesse ?



Exercice 14 :

On réalise la décomposition catalytique du péroxyde 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 5.10^{-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 $k = 0.464 h^{-1}$.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

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)

- 2. Tracer la courbe représentant la concentration C en fonction du temps C = f(t) dans l'intervalle de temps [0,6 h].
- 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.
- **4.** Retrouver la valeur de v calculée précédemment pour t = 3 h par une méthode graphique.

Définir le temps de demi-réaction sachant que la réaction est totale. Déterminer graphiquement puis par calcul sa valeur.

Exercice 15:

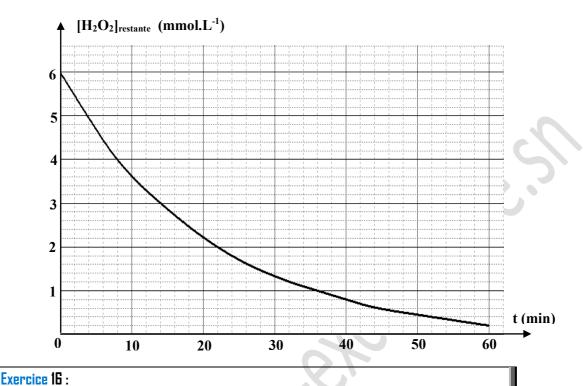
L'eau oxygénée est un produit qui présente de nombreux avantages et s'utilise au quotidien, pour la maison mais aussi pour l'esthétique. Le plus souvent ce produit est utilisé comme agent de blanchiment. L'eau oxygénée a également des vertus stérilisantes et désinfectantes.

La décomposition de l'eau oxygénée est une réaction lente représentée par l'équation-bilan suivante :

$$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit de l'eau oxygénée dans un ballon avec du chlorure de fer III (qui sert de catalyseur) de façon à obtenir une solution dont la concentration molaire initiale en eau oxygénée est de 6 mmol.L⁻¹. La température est maintenue constante. On effectue des prélèvements réguliers, qui sont ensuite dosés par une solution titrée de permanganate de potassium en milieu acide. Les mesures réalisées ont permis de tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'eau oxygénée restante en fonction du temps.

- 1. Ecrire l'équation bilan de la réaction support du dosage sachant que les couples oxydants-réducteurs mis en jeux sont : MnO₄-/Mn²⁺ et O₂/H₂O₂.
- 2. Définir la vitesse volumique de disparition v(t) de l'eau oxygénée à la date t. Déterminer graphiquement sa valeur à l'instant t=0.
- **3.** Déterminer le temps de demi-réaction et la valeur de la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée à cette date.
- **4.** Comment évolue la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée au cours du temps ? Justifier cette évolution.
- 5. On cherche à déterminer une relation simple entre la vitesse instantanée volumique de disparition de l'eau oxygénée et sa concentration molaire dans le milieu réactionnel.
 - **a.** Dans les conditions de l'expérience la concentration instantanée Ct en eau oxygénée évolue conformément à la relation $C_t = C_o e^{-Kt}$ où C_o est la concentration d'eau oxygénée à la date t = 0 et K une constante.
 - Etablir la loi de variation v(t) de la vitesse de disparition en fonction du temps t.
 - - En utilisant ce résultat, calculer la valeur de v(t) à t = 14 min.



Le dihydrogène est considéré comme un combustible possédant une haute énergie non polluante. Il peut être synthétisé au laboratoire par action des acides sur quelques métaux.

Le but de cet exercice est le suivi de l'action de l'acide sulfurique sur le zinc par mesure de la pression. **Données :**

- ✓ Tous les gaz sont considérés comme parfaits ;
- ✓ Toutes les mesures ont été faites à la température t = 25°C;
- ✓ On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits : PV = nRT où P est la pression du gaz, V son volume, n la quantité de matière et T la température absolue et R = 8,31 (SI)
- ✓ La masse molaire atomique du zinc : M(Zn) = 65.4 g.mol⁻¹.

On modélise la réaction du zinc (Zn) avec une solution d'acide sulfurique $(2H_3O^+ + SO_4^{2-})$, par l'équation chimique suivante :

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un ballon de volume constant V = 1 L, de la poudre de zinc de masse m = 0.6 g. On y verse à l'instant $t_0 = 0$, un volume Va = 75 mL de la solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire en ions hydronium $[H_3O^+] = 0.4$ mol.L⁻¹.

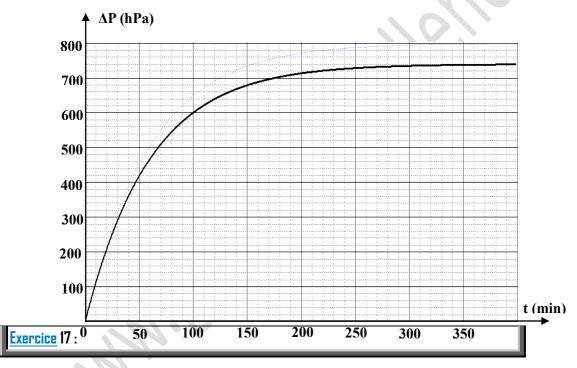
A l'aide d'un capteur de pression, on mesure la pression P à l'intérieur du ballon, à chaque instant t.

1. Soient ni(H₃O⁺) et ni(Zn) les quantités de matière initiales respectivement des ions hydronium (H₃O⁺) et du Zinc (Zn). Calculer ni(H₃O⁺) et ni(Zn).



Excellez avec les meilleurs professeurs!

- 2. Déterminer le réactif limitant et en déduire la quantité de matière maximale x_{max} de dihydrogène produit par la réaction.
- 3. Par application de la loi des gaz parfaits, établir l'expression de la quantité de matière x(t) de dihydrogène produit par la réaction à un instant t en fonction de R, T, V et ΔP , où $\Delta P = P P_0$, avec P_0 la pression initiale mesurée à l'instant $t_0 = 0$ et P la pression mesurée à l'instant t.
- 4. Soit $\Delta P_{max} = P_{max} P_0$ la variation maximale de la pression et P_{max} la pression maximale mesurée. Etablir la relation : \mathbf{x} (\mathbf{t}) = $\mathbf{x}_{max} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$
- 5. Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe de la figure ci-dessous, traduisant les variations de ΔP en fonction du temps.
 - a. Trouver graphiquement la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - **b.** Déterminer la vitesse moyenne d'apparition du dihydrogène entre les dates $t_0 = 0$ et $t_1 = 100$ min.



L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). En pharmacologie, elle est utilisée pour ses pouvoirs bactériostatiques et légèrement sporicides. Elle peut aussi désactiver certains virus comme celui de la poliomyélite. En esthétique, elle sert par exemple, à décolorer les cheveux. En pharmacie, on vend généralement de l'eau oxygénée titrée 10 volumes. Le titre d'une eau oxygénée est le nombre de litres de dioxygène qu'elle peut libérer par litre de solution.

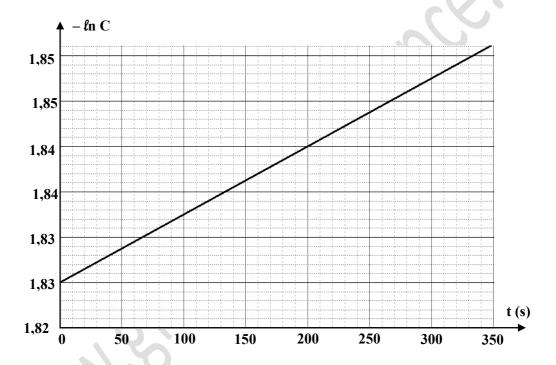
On se propose d'étudier la cinétique de la décomposition d'un volume V = 500 mL d'eau oxygénée à 25 °C, de concentration initiale en peroxyde d'hydrogène C_0 , selon l'équation : $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O_2$.

1. Montrer cette décomposition est une réaction d'oxydoréduction entre les couples O₂/H₂O₂ et H₂O₂/H₂O en milieu acide.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

- 2. Soit C, la concentration de l'eau oxygénée en peroxyde d'hydrogène à un instant t ; montrer que le volume de dioxygène libéré est donné par : $V(O_2) = \frac{1}{2}(C_0 C) V \cdot V_m$.
- 3. Un logiciel a permis d'obtenir la représentation de ln(C) en fonction du temps.
 - **a.** Exprimer la fonction numérique de $\ln(C) = f(t)$.
 - **b.** En déduire la valeur de C_0 et calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - c. Définir la vitesse de disparition de H₂O₂. Comment varie-t-elle ? Justifier.
 - **d.** Déterminer sa valeur V_0 aux instants $t_0 = 0$ et $t_1 = 200$ s.
- **4.** Calculer le titre de l'eau oxygénée utilisée si le volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.



Exercice 18 :

Le péroxyde d'hydrogène H₂O₂ 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 :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de péroxyde d'hydrogène des prélèvements de volume $V_0=10$ mL échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restant à l'aide d'une solution acidifiée de permanganate de potassium $(K^+ + MnO_4^-)$ de concentration $C_1=2,0.10^{-2}$ mol.L⁻¹. On désigne par C la concentration molaire volumique en H_2O_2 à un instant t et C_0 sa concentration initiale.

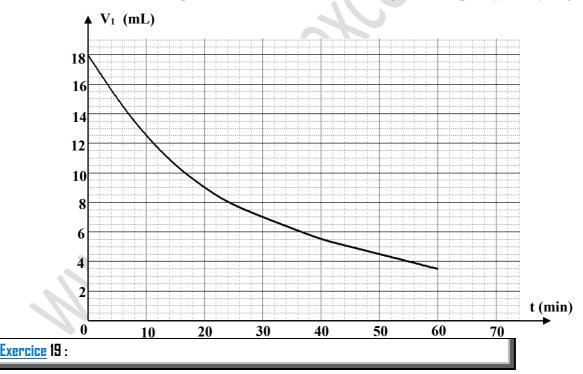


Excellez avec les meilleurs professeurs

La réaction support du dosage est : 2MnO₄⁻ + 6H₃O⁺ + 5H₂O₂ → 5O₂ + 2Mn²⁺ + 14H₂O.
 Montrer que la concentration C en H₂O₂ à un instant t et le volume V₁ de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence sont liés par :

$$\mathbf{C} = [\mathbf{H}_2 \mathbf{O}_2] = \frac{5 \, \mathbf{C}_1 \times \mathbf{V}_1}{2 \times \mathbf{V}_0}$$

- 2. Le graphe ci-dessous donne les valeurs du volume V₁ de la solution de permanganate de potassium versé à différentes dates pour atteindre l'équivalence.
 - a. 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 .
 - **b.** 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 $t_1 = 25$ min. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse.
 - c. On admet que la vitesse v (t) est de la forme v (t) = $k \times C(t)$, relation où k est une constante positive. Montrer que la concentration en péroxyde d'hydrogène varie en fonction du temps selon l'expression : $C(t) = C_0 \times e^{-kt}$.
 - **d.** Déduire de la courbe la valeur de la constante k.
 - e. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de la décomposition du péroxyde d'hydrogène.



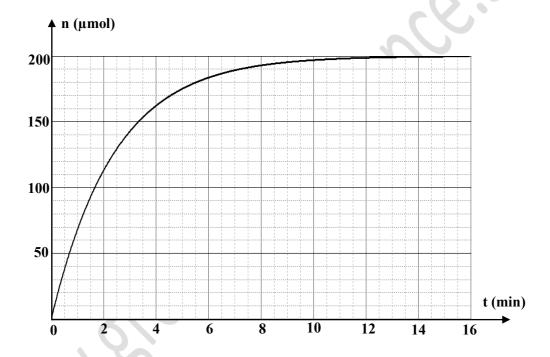
Un laborantin se propose de suivre l'évolution de la réaction de saponification de l'éthanoate d'isopropyle avec la solution d'hydroxyde de sodium à température ambiante (25°C), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume supposé constant

dans toute la suite).



Excellez avec les meilleurs professeurs!

- 1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.
- 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).
 - **a.** Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium à la date $t_1 = 2$ min puis à $t_2 = 5$ min. Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution.
 - **b.** Définir le temps de demi réaction noté $t_{1/2}$.
 - c. Déterminer graphiquement :
 - i. La quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience ;
 - ii. Le temps de demi réaction $t_{1/2}$.



3. Dans une seconde expérience, le laborantin a effectué des mesures lui permettant d'obtenir le tableau suivant :

| t (min) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\ln \left(\frac{C_0}{[HO^-]} \right)$ | 0,0 | 0,8 | 1,6 | 2,4 | 3,2 | 4,0 | 4,8 | 5,6 | 6,4 |

Dans ce tableau, la notation ℓ n signifie logarithme népérien ; C_0 est la concentration des ions HO^- dans le milieu à l'instant initial t=0 où les réactifs ont été mélangés et $[HO^-]$ est la concentration de ces ions à l'instant t.

a.



Excellez avec les meilleurs professeurs!

i. Tracer la courbe représentative de $\ln \left(\frac{C_0}{[HO]} \right) = f(t)$

Echelles : 1 cm pour 1 min et 2 cm pour une unité de $\ln \left(\frac{C_0}{[HO]} \right)$

- ii. En déduire la relation entre $\ln \left(\frac{C_0}{[HO^-]}\right)$ et t.
- **b.** Exprimer la concentration en ions hydroxyde $[HO^{-}]_{t1/2}$ à la date $t_{1/2}$ en fonction de la concentration C_0 de ces ions dans le mélange à l'instant initial.
- c. Montrer, en utilisant les résultats précédents, que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ a pour expression : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$; relation où k est une constante dont on précisera la valeur.
- d. En déduire une valeur de $t_{1/2}$ et comparer à la valeur trouvée à la question 2.c.ii.

On prendra: ln2 = 0.70