

TD Cinétique Chimique

Exercice 1 On prépare 200 mL d'une solution S en mélangeant, à la date $t = 0$, un volume $V_1 = 100,0$ mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,40$ mol/L et un volume $V_2 = 100,0$ mL d'une solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_2 = 0,036$ mol/L. La solution S, maintenue à température constante, se colore en raison de la formation de diiode par la réaction d'équation-bilan :



On suit l'évolution de la réaction en déterminant, par dosage, la concentration du diiode formé. Différents instant, on effectue des prélèvements que l'on dilue rapidement dans de l'eau glacée. Les mesures réalisées sont consignées ci-dessous :

t (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$[\text{I}_2] (10^{-3} \text{ mol/L})$	7,5	11,4	13,7	15,2	16	16,4	16,7	16,9	17

- 1) Préciser succinctement le protocole expérimental et le matériel utilisé. Pourquoi a-t-on maintenu la solution S à température constante et pourquoi avoir dilué chaque prélèvement dans de l'eau glacée.
- 2) Les couples redox intervenant dans la réaction de dosage sont : I_2 / I^- ($E_1^0 = 0,62$ V) et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($E_2^0 = 0,09$ V). Ecrire les demi-équations électroniques et établir l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- 3) Tracer la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$.
- 4) Définir et déterminer la vitesse volumique de formation du diiode aux dates $t_0 = 0$ min, $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min. Comment interpréter ces variations ?
- 5) Calculer les concentrations initiales des ions iodure et peroxydisulfate dans la solution S et vérifier qu'au-delà de 90 min la réaction est pratiquement terminée.

Exercice 2

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

- 1) Donner la formule semi-développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.
Donner les représentations spatiales des deux énantiomères.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du 2-méthylbutanoate de méthyle. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque produit obtenu.
- 3) On prélève 100 mL de la solution précédente qu'on répartit dans 10 tubes. A la date $t = 0$, tous les tubes contiennent le même volume de cette solution.

A une date t, on prélève un tube qu'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120

V_b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

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

3.a - Après avoir déterminé le nombre de mole d'ester restant à chaque instant, tracer la courbe représentative de la quantité d'ester restant au cours du temps $n_E = f(t)$.

Echelle : 1 cm \leftrightarrow 10 min et 1,5 cm \leftrightarrow 10^{-4} mole.

3.b - Définir le temps de demi-réaction, puis le déterminer graphiquement.

3.c - Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester, puis la déterminer à la date $t = 40$ min.

Exercice 3

Des spéléologues doivent faire l'exploitation d'une grotte où ils risquent de rencontrer des nappes de dioxyde de carbone. A teneur élevée, ce gaz peut entraîner des évanouissements et même la mort, car il bloque les voies respiratoires. Le dioxyde de carbone est formé par action des eaux de ruissellement acides sur le carbonate de calcium présentes dans les roches calcaires.

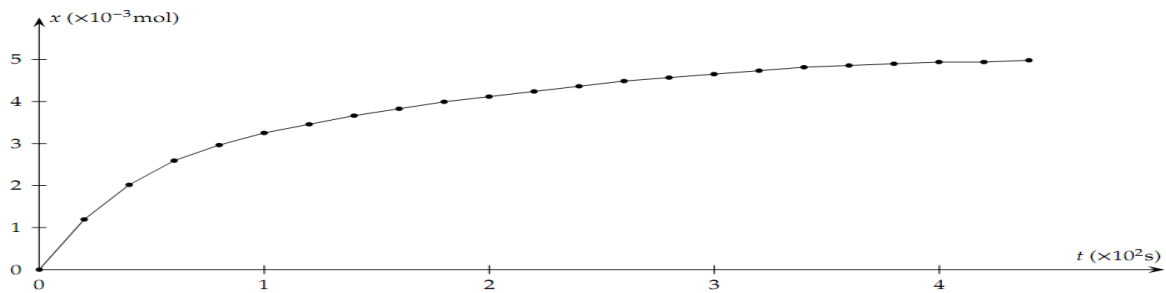


On se propose d'étudier cette réaction. Dans un ballon, on réalise à la date $t=0s$ le mélange de 2,0g de carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ avec $V_S = 100mL$ d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) à $0,1mol.L^{-1}$. Le dioxyde de carbone formé est recueilli, par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée. Le volume V_{CO_2} de dioxyde de carbone dégagé en fonction du temps est donné par le tableau ci-dessous. La pression du gaz est égale à la pression atmosphérique $P_{atm} = 1,020.10^5 Pa$.

t(s)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	72	79	84	89	93	97	100	103
t(s)	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440
V_{CO_2} (mL)	103	106	109	111	113	115	117	118	119	120	120	121

Données :

- Température au moment de l'expérience : $25^\circ C$
 - Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 S.I$
 - Masses molaires, en $g.mol^{-1}$: $M(C) = 12$; $M(H) = 1$; $M(O) = 16$; $M(Ca) = 40$
1. Calculer la densité du dioxyde de carbone par rapport à l'air.
 2. Déterminer les quantités de matières initiales de chacun des réactifs.
 3. Déterminer, à la fin de la réaction, la quantité de matière de dioxyde de carbone formé.
 4. a) Soit x , la quantité de dioxyde formé à une date t . Exprimer x en fonction de V_{CO_2} , T , P_{atm} et R . Calculer sa valeur numérique à la date $t = 20s$.
b) calculer le volume maximum de gaz susceptible d'être recueilli dans les conditions de l'expérience.
 5. On a calculé les valeurs de la quantité de matière du dioxyde de carbone à la fin de la réaction, reporter les résultats sur le graphe ci-dessous.



- a) Donner l'expression de la vitesse volumique de formation de dioxyde de carbone en fonction de x et du volume V de la solution.
 - b) Comment varie la vitesse au cours du temps ? Justifier à l'aide du graphe.
6. Définir le temps de demi-réaction. Déterminer graphiquement sa valeur.
7. La température de la grotte à explorer est inférieure à 25°C .
- a) Quel est l'effet de cet abaissement de température sur la vitesse volumique de réaction à la date $t = 0\text{s}$.
 - b) Tracer, sur le graphe ci-avant, l'allure de l'évolution de x en fonction du temps dans ce cas.

Exercice 4

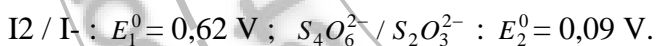
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction suivante :



Dans ce but, on porte à 350°C quatre ballons de 1 L : A, B, C et D renfermant chacun 0,50 mmol de diiode et 5,0 mmol de dihydrogène. Les ballons sont maintenus à cette température durant des durées différentes, puis ils sont brutalement refroidis. Le diiode restant dans chaque ballon est d'abord dissout dans une solution d'iodure de potassium (qui prend une couleur jaune), puis il est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et de concentration molaire $C = 0,050 \text{ mol/L}$.

La fin du dosage est indiquée par la décoloration de la solution de diiode. Soit V_{eq} le volume de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour obtenir la décoloration.

On donne les couples rédox suivants :



- 1) Expliquer le principe général de la manipulation.
- 2) Expliquer le principe du dosage du diiode en solution et écrire l'équation de la réaction correspondante
- 3) Compléter le tableau suivant regroupant les résultats expérimentaux obtenus ;

ballon	A	B	C	D
t (min)	50	100	150	200
V_{eq} (mL)	16,6	13,7	11,4	9,4
n ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (mol)				
n (I_2) (mol)				

4) a) Tracer la courbe représentant la quantité de diiode restant dans le milieu réactionnel en fonction du temps

Echelle : 1 cm pour 25 min et 1 cm pour 50 mmol.

b) En déduire la vitesse instantanée de disparition du diiode à $t = 100$ min.

c) En déduire la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène à la même date.

Exercice 5

L'acide acétique et l'éthanol peuvent réagir l'un sur l'autre selon la réaction lente d'estérification d'équation-bilan :



On réalise, à température constante, l'estérification d'un mélange d'éthanol et d'acide éthanóique.

Pour ce faire, on prépare une série d'ampoules scellées contenant chacune 1,00 mol d'éthanol et 1,00 mol d'acide acétique que l'on porte à la température choisie.

On arrête la réaction à une date déterminer et l'on dose l'acide restant à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On obtient les résultats suivants :

ampoule n°	1	2	3	4	5	6	7	8
temps (h)	0	1	3	10	25	50	75	100
n _{acide} (mol) restant	1,00	0,79	0,60	0,49	0,40	0,37	0,35	0,34
n _{ester} formé (mol)								

1) Justifier la nécessité d'arrêter la réaction avant le dosage.

Indiquer comment on peut réaliser cette opération.

2) Compléter le tableau ci-dessus, tracer la courbe représentant la quantité d'ester formé en fonction du temps.

Echelle : 2 cm pour 10 h et 10 cm pour 0,5 mol d'ester.

3) En utilisant la courbe, déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester, exprimée en mol/h, pour $t = 5$ h

et $t = 30$ h. Interpréter la variation observée.

4) Que vaut cette vitesse à la date $t = 100$ h ? Quelle est alors la composition du mélange réactionnel.