

CINETIQUE CHIMIQUE

**Exercice 1:** (Bac 2003)

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre deux couples. A  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 1$  g de zinc en poudre dans un ballon contenant  $V = 40$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration  $C_a = 0,5$  mol/L. On recueille le gaz de 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 précédente, établir les relations :  $x = \frac{V(H_2)}{12}$  et  $C_R = 0,5 - 25x$ .
3. Compléter le tableau de mesures ci-dessous et tracer la courbe  $C_R = f(t)$ . Le candidat choisira une échelle judicieuse qu'il précisera.

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
V(H <sub>2</sub> ), (mL)	0	57,6	96	124,8	144	163,2	177,6	187,2	201,6
C <sub>R</sub> (mol)									

- 3.1. Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions  $H_3O^+$  entre  $t_1 = 200$  min et  $t_2 = 500$  min.
- 3.2. Déterminer la vitesse instantanée de disparition de  $H_3O^+$  à  $t_1 = 200$  minutes.
- 3.3. Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution en ion  $Zn^{2+}$  à  $t = 300$  min.
- 3.4. Déterminer la concentration  $C_2$  de la solution en ion  $Zn^{2+}$  en fin de réaction et calculer la masse  $m_r$  de zinc restant.
- 3.5. Etablir une relation entre les vitesses instantanées de disparition de  $H_3O^+$  et de formation de  $Zn^{2+}$ .
- 3.6. En déduire la vitesse instantanée de formation de  $Zn^{2+}$  à  $t = 200$  min.
  - ⊗ Potentiels des couples redox :  $E_0 (Zn^{2+}/Zn) = - 7,76$  V et  $E_0 (H_3O^+/H_2) = 0$  V.
  - ⊗ Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_0 = 24$  L/mol.

**Exercice 2 :** (BAC S<sub>2</sub> 2005)

On étudie la cinétique de la réaction de l'eau oxygénée avec les ions iodures  $I^-$ .

L'équation bilan de la réaction s'écrit :  $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$

A la date  $t = 0$  seconde, on mélange une quantité connue d'eau oxygénée avec un excès d'une solution d'iodure de potassium acidifiée. Par une méthode appropriée, on détermine la concentration en eau oxygénée,  $[H_2O_2]$ , dans le milieu réactionnel à différentes dates  $t$ . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t(s)	0	48	103	170	254	366	536	900
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](10 <sup>-3</sup> mol/L)	3,2	2,8	2,4	2,1	1,6	1,2	0,8	0,4

1. La réaction étudiée est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier la réponse et préciser s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, les couples redox en jeu, l'espèce réduite et l'espèce oxydée.
2. Tracer le graphe  $[H_2O_2] = f(t)$ . Echelle : 1 cm pour 50 s ; 5 cm pour 10<sup>-3</sup> mol/L.
3. Définir la vitesse instantanée de transformation de l'eau oxygénée. La déterminer aux dates  $t_1 = 0$  s et  $t_2 = 366$  s.
4. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?
5. Les résultats précédents ont été obtenus à la température ambiante  $\theta_1$ . Expliquer comment on pourrait mettre en évidence expérimentalement l'influence de la température sur la vitesse de réaction. Ébaucher sur le même système d'axes que le précédent la courbe  $[H_2O_2] = g(t)$  qu'on aurait obtenu à une température  $\theta_2 > \theta_1$ , toutes choses restant égales par ailleurs.

**Exercice 3:**

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

1. Ecrire le bilan de la réaction naturelle entre les deux couples.
2. On réalise en présence d'ions  $Fe^{2+}$  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. 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  $V_{O_2}$  du gaz dioxygène dégagé. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

<b>t (min)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b><math>V_{O_2}</math></b>	<b>0</b>	<b>1,56</b>	<b>2,74</b>	<b>3,65</b>	<b>4,42</b>	<b>5,56</b>
<b><math>[H_2O_2]_r</math> (mol/L)</b>	<b><math>6,6 \cdot 10^{-2}</math></b>					

- 2.1. Montrer que la concentration volumique du peroxyde d'hydrogène restant en solution est de la forme :  $[H_2O_2]_r = C - 2 \frac{V_{O_2}}{V_{V_m}}$ .
- 2.2. Tracer la courbe  $[H_2O_2]_r = f(t)$ . Donner la définition de la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène et la calculer en à la date  $t_4 = 15$  min.
- 2.3. Déterminer le temps de demi-réaction.

#### Exercice 4 :

Données : Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : M(H) = 1,0 ; M(C) = 12,0 ; M(O) = 16,0

On étudie l'évolution d'un mélange constitué par 50 mL d'une solution  $S_1$  d'acide éthandioïque ( $H_2C_2O_4$ ) de concentration  $C_1 = 2,1 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et 50 mL d'une solution  $S_2$  de dichromate de potassium ( $2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'équation de la réaction étudiée est :  $Cr_2O_7^{2-} + 3 H_2C_2O_4 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$

Le mélange est acidifié et sa température est maintenue à 15 °C. On suit par des dosages

Successifs  $[Cr^{3+}]$  la concentration en ions chrome (III) formes en fonction du temps. Les mesures sont regroupées dans le tableau suivant :

<b><math>[Cr^{3+}]</math></b>	<b>0</b>	<b>1,4</b>	<b>2,6</b>	<b>3,5</b>	<b>4,2</b>	<b>4,8</b>	<b>5,2</b>	<b>5,6</b>	<b>6,2</b>
<b>t(s)</b>	<b>0</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>250</b>	<b>300</b>	<b>350</b>	<b>475</b>

1. On prélève 50 mL de chacune des solutions et on les mélange à la date  $t = 0$  s. Montrer que l'un des réactifs est en excès.
2. Pour chaque titrage, un volume  $V = 10$  mL du mélange réactionnel est prélevé. Avant le titrage, on doit ralentir fortement l'évolution de la concentration en ions  $Cr^{3+}$  dans le prélèvement. Donner le nom et le mode opératoire qui permet de réaliser cette opération.
3. Tracer, sur papier millimètre, le graphe montrant l'évolution de  $[Cr^{3+}]$  en fonction du temps. Echelle : 2cm pour 1 mmol.L<sup>-1</sup> et 1 cm pour 25s.
4. Définir la vitesse volumique instantanée de formation des ions  $Cr^{3+}$ .
5. Déterminer la vitesse volumique de réaction a  $t = 100$ s, et a  $t = 0$ s.
6. Comment évolue la vitesse volumique de réaction au cours du temps ? Justifier.
7. La réaction étant totale, calculer la concentration finale  $[Cr^{3+}]_f$ .
8. Définir le terme « temps de demi-réaction ». Calculer sa valeur.

#### Exercice 5 : (Bac S<sub>2</sub> 2000)

Un acide carboxylique saturé A réagit sur un monoalcool saturé B pour donner un ester E. un certain volume de solution aqueuse contenant  $m = 0,40$  g de A est dosé par une solution de soude de concentration  $C_b = 0,5$  mol/L. Le volume de la solution de soude qu'il faut verser pour atteindre l'équivalence est de  $V_b = 17,4$  mL. 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. L'oxydation de l'alcool B donne un composé organique qui réagit avec la DNPH, mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

1. Déterminer les formules semi-développées des composés A, B et E. Préciser la classe de B.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les composés A et B.
3. A une température T, on prépare plusieurs tubes, au contenu identique. Dans chaque tube on mélange  $4 \cdot 10^{-2}$  mol d'acide et  $4 \cdot 10^{-2}$  mol de l'alcool B, l'ensemble occupant un volume total de 5,9 mL. A une date t, on détermine par une méthode appropriée le nombre de mole d'acide restant dans un tube et on obtient le tableau ci – dessous :

<b>t (min)</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>na (mol)</b>	<b>40</b>	<b>52</b>	<b>27</b>	<b>24,5</b>	<b>22</b>	<b>20</b>	<b>18,3</b>	<b>16,8</b>	<b>15,6</b>	<b>14</b>	<b>14</b>
<b>[ester]</b>											

- 3.1. Tracer la courbe représentative de l'évolution de la concentration de l'ester E au cours du temps. Echelle : 1 cm pour 0,5 mol/L et 1 cm pour 4 min.
- 3.2. Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester E.
- 3.3. Déterminer la valeur de cette vitesse aux date  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 20$  min.
- 3.4. Interpréter l'évolution de la vitesse de formation de cet ester au cours du temps.
- 3.5. Montrer que la réaction entre les composés A et B n'est pas totale.

3.6. Déterminer, alors, la composition du système final obtenu.

### Exercice 6 :

On étudie l'évolution dans le temps de la transformation, en solution aqueuse, des ions iodure  $I^-$  en diiode  $I_2$  par l'action d'un réactif approprié.

La réaction peut être représentée par l'équation :  $X^{2+} + 2I^- \rightarrow X + I_2$ . Cette réaction est lente mais totale. Pour étudier la cinétique de la réaction on mélange les deux réactifs dans les proportions stœchiométriques à la date  $t = 0$ . Un dispositif approprié permet de déterminer, au fur et à mesure, la concentration molaire volumique du diiode et de modéliser la loi de variation de cette concentration en fonction du temps.

1. Montrer que cette transformation correspond à une réaction d'oxydoréduction et préciser les couples oxydant/réducteur mis en jeu.

2. Pendant les 210 premières minutes, la concentration molaire volumique de diiode  $[I_2] = C$  varie en fonction du temps suivant la loi :  $C = 5 \cdot 10^{-3}(1 - e^{-t/2})$ , avec  $C$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $t$  en heure.

3.1. Compléter le tableau suivant et tracer la courbe  $C = f(t)$  dans l'intervalle considéré.

t (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
C (mol/L)								

3.2. Déterminer, à l'aide du graphique, la vitesse  $v$  de formation du diiode à la date  $t = 100$  min.

3.3. Etablir l'expression de la vitesse  $v$  de formation du diiode en fonction du temps dans l'intervalle  $[0 ; 210 \text{ min}]$ .

3.4. Quelle valeur de  $v$  à la date  $t = 100$  min obtient-on par le calcul ?

3.5. Montrer, à partir de l'expression précédente, que la vitesse de formation du diiode est une fonction décroissante du temps durant cette expérience. Pourquoi en est-il ainsi ?

### Exercice 7 :

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 ( $25^\circ\text{C}$ ), réaction lente et totale. Pour cela, il prépare un mélange équimolaire de volume déterminé (volume suppose constant dans toute la suite).

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 trace de la courbe d'évolution temporelle du nombre de moles d'éthanoate de sodium forme, note  $n$  (en  $\mu\text{mol}$ ) (figure 1).

2.1. Déterminer la vitesse de formation de l'éthanoate de sodium a la date  $t = 2\text{min}$  puis a  $t = 5\text{min}$ . Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Justifier cette évolution.

2.2. Définir le temps de demi-réaction note  $t_{\frac{1}{2}}$ .

2.3. Déterminer graphiquement : la quantité de matière d'éthanoate de sodium obtenue en fin d'expérience et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

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.

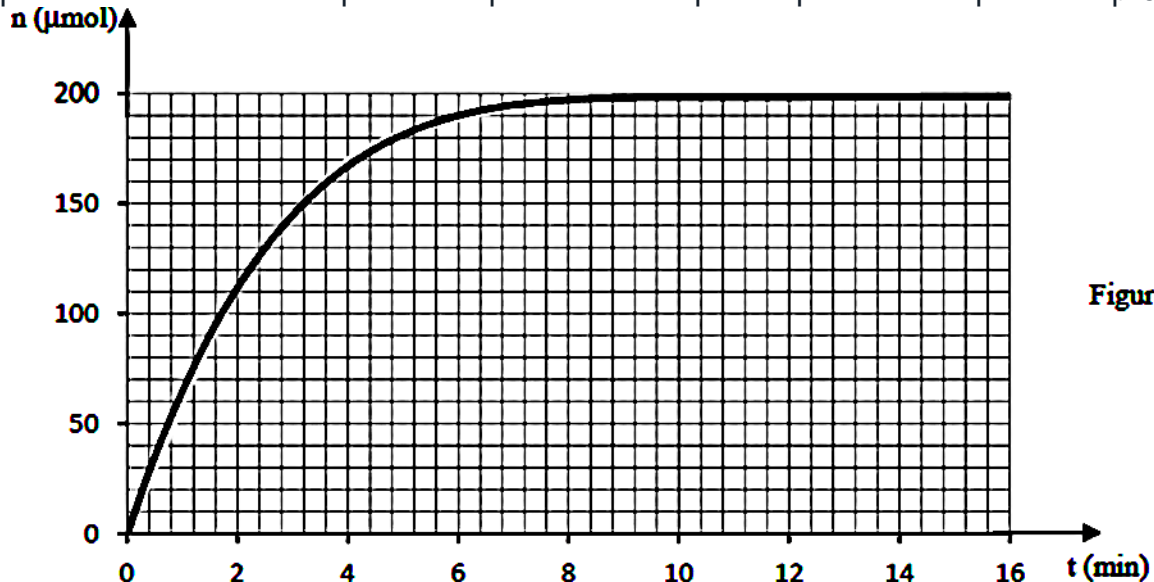


Figure 1

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

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

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

- 3.1. Tracer la courbe représentative de  $\ln \left( \frac{C_0}{[OH^-]} \right) = f(t)$ . Echelles : 1 cm pour 1 min et 2 cm pour une unité de  $\ln \left( \frac{C_0}{[OH^-]} \right)$ .
- 3.2. En déduire la relation entre  $\ln \left( \frac{C_0}{[OH^-]} \right)$  et  $t$ .
- 3.3. Exprimer la concentration en ions hydroxyde  $[OH^-]_{1/2}$  à la date  $t_{1/2}$  en fonction de la concentration  $C_0$  de ces ions dans le mélange à l'instant initial.
- 3.4. 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.
- 3.5. En déduire une valeur de  $t_{1/2}$  et comparer à la valeur trouvée à la question 3c.

On prendra :  $\ln 2 = 0,70$

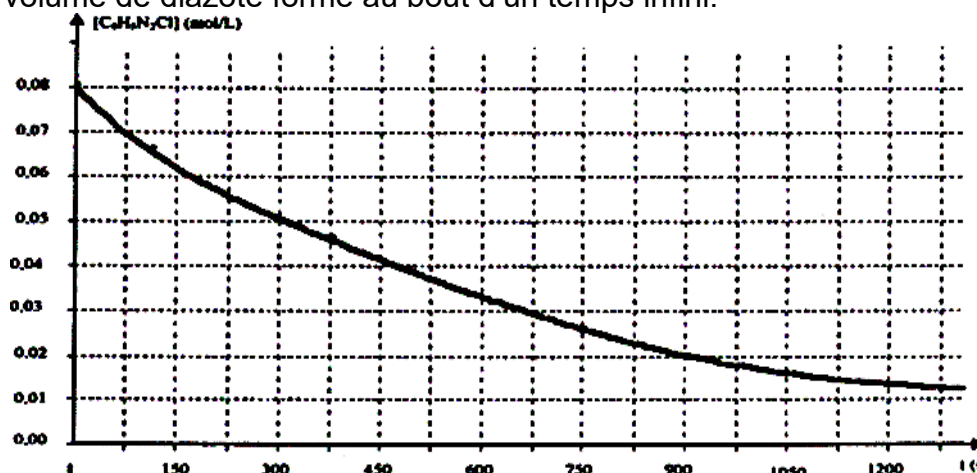
### Exercice 8:

On donne: Masses molaires en g/mol : H = 1; C = 12; N = 14; Constante des gaz parfaits  $R = 0,082$  (S.I)

Le chlorure de benzène diazonium, en solution aqueuse, se décompose dès que la température est supérieure à  $10^\circ C$  selon l'équation-bilan:  $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2(g)$

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

1. Vérifier que la concentration initiale du chlorure de benzène diazonium vaut  $C_0 = 8.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.
2. Montrer que la concentration  $[C_6H_5N_2Cl]$  de la solution de chlorure de benzène diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de  $C_0$  et  $x$  par la relation :  $[C_6H_5N_2Cl] = C_0(1 - 15x)$  avec  $x$  en litre.
3. Le graphe de la concentration  $[C_6H_5N_2Cl]$  en fonction du temps est donné ci-dessous.
- 3.1. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $\tau$ .
- 3.2. Calculer le volume  $x$  de diazote dégagé à la date  $\tau$ .
- 3.3. Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium puis la déterminer à  $t_1 = \tau$  et à  $t_2 = 0,25$  h.
- 3.4. Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre  $t_1$  et  $t_2$  ?
4. Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.



### Exercice 10:

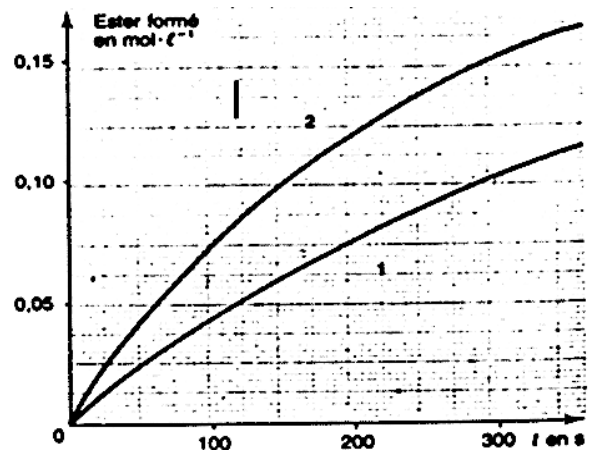
1. A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

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

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

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

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

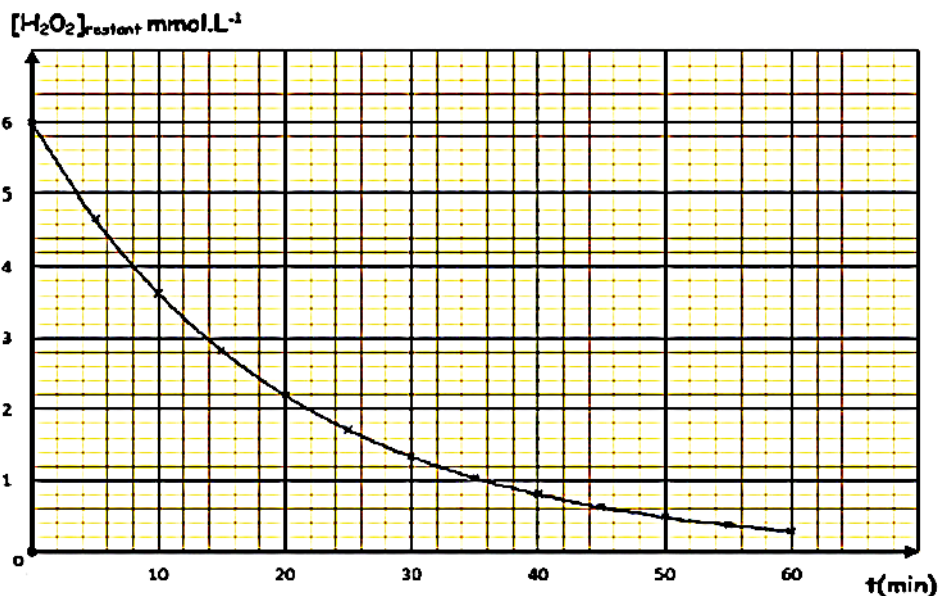


- 3.1. Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date  $t = 200 \text{ s}$ . On expliquera la méthode utilisée.
- 3.2. Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique.
- 3.3. Déterminer les concentrations, en  $\text{mol.L}^{-1}$  de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date  $t = 300 \text{ s}$  pour chaque cas.
- 3.4. Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse.

### Exercice 11 :

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 :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

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  $6 \text{ mmol.L}^{-1}$ . 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 :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .
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.



- 5.1. Dans les conditions de l'expérience la concentration instantanée  $C_t$  en eau oxygénée évolue conformément à la relation  $C_t = C_0 e^{-K t}$  où  $C_0$  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  $t$ .
- 5.2. Tenant compte de la valeur trouvée à la question 2., calculer  $K$ . En déduire une relation simple entre la vitesse de disparition  $v$  et la concentration  $C_t$  de l'eau oxygénée à l'instant  $t$ . En utilisant ce résultat, calculer la valeur de  $v$  à  $t = 14$  min.

### Exercice 9 :

A la date  $t = 0$ , on mélange dans un bécher 50mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ), de concentration  $C_1 = 10^{-3}$  mol/L avec 50mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration  $C_2 = 0,1$  mol/L.

- Les couples oxydants-réducteurs entrant en jeu sont :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $O_2/H_2O_2$ . Ecrire l'équation-bilan de la réaction et comparer les forces des espèces oxydantes des deux couples.
- Calculer la quantité de matière des ions  $MnO_4^-$  présents dans le mélange au début de la réaction, ainsi que la concentration correspondante  $[MnO_4^-]_0$  en mol.L<sup>-1</sup>. En déduire la quantité de matière d'eau oxygénée nécessaire pour réduire tout le permanganate. En a-t-on suffisamment dans le mélange initial ?
- Le tableau ci-dessous représente les différentes valeurs de la concentration  $[Mn^{2+}]$  en mmol/mol à différentes dates.

t (s)	1	2	3	4	4,5	5	5,5	6	7	8
[Mn <sup>2+</sup> ]	0,01	0,02	0,04	0,11	0,2	0,35	0,45	0,48	0,5	0,5

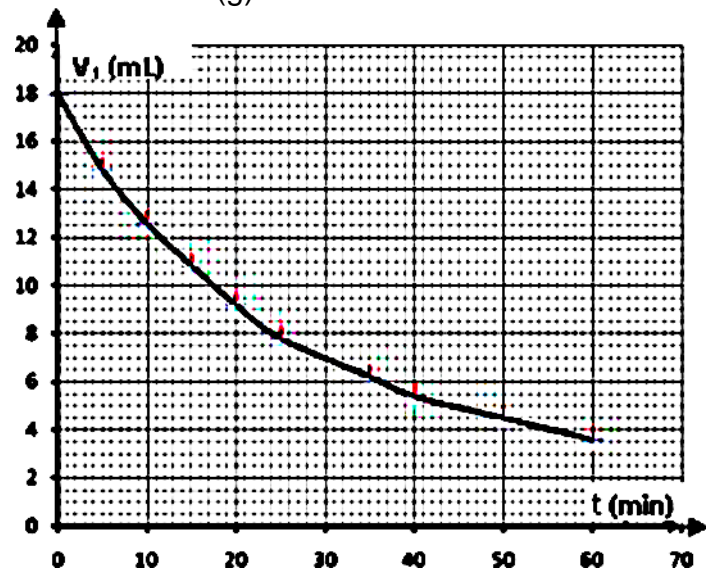
- Tracer la courbe  $[Mn^{2+}] = f(t)$ . Définir la vitesse instantanée de formation de l'ion  $Mn^{2+}$  et déterminer graphiquement cette vitesse aux dates  $t = 2$  s ;  $t = 4,5$  s et  $t = 5,5$  s.
- Quel phénomène chimique met-on en évidence ? En s'aidant des résultats de la question 3.1/, interpréter l'allure de la courbe.

### Exercice 12 :

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 :  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2 (g)$ .

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue sur une solution de peroxyde 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  $C_1 = 2 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. On désigne par  $C$  la concentration molaire volumique en  $H_2O_2$  à un instant  $t$  et  $C_0$  sa concentration initiale.

- La réaction support du dosage est :  $2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 14H_2O$ . 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 :
  - 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).
  - 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  $C_1$ .
  - Déterminer, à l'aide de l'expression établie à la question précédente et du graphique, la vitesse de disparition de l'eau oxygénée aux instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 25$  s. Justifier le sens de l'évolution de cette vitesse.
  - 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 :  $C(t) = C_0 \cdot e^{-kt}$ . Déduire de la courbe la valeur de la constante  $k$ .
  - Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- 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.



### Exercice 13: (BAC S2 2007)

Les alcools sont présents dans la nature, ils entrent dans la constitution de divers organes végétaux et animaux. Ils sont d'une importance toute particulière dans le monde industriel avec la préparation de détergents et autres composés tensioactifs. Au laboratoire, ils sont principalement utilisés comme solvants et comme intermédiaires de synthèse. Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters...autant de composés qui peuvent être obtenus des alcools.

1. Au cours d'une séance de travaux pratiques on veut identifier trois alcools notés A, B et C. On donne trois formules moléculaires brutes  $C_2H_6O$  ;  $C_3H_8O$  et  $C_4H_{10}O$ . Chacune de ces formules peut être celle de l'alcool A, de l'alcool B ou de l'alcool C. Pour identifier ces alcools on a réalisé les tests suivants :

☒ Premier test : On fait l'oxydation ménagée des alcools à l'aide du dichromate de potassium en milieu acide et on constate que :

- A ne donne pas de réaction.

- B et C réagissent pour donner respectivement les produits organiques B' et C'.

☒ Deuxième test : Les produits B' et C' donnent avec la dinitrophénylhydrazine (DNPH) un précipité jaune ; mais seul B' rosit le réactif de Schiff.

1.1. Donner, en justifiant, les fonctions chimiques de B' et C'.

1.2. En déduire les classes des alcools A, B et C.

1.3. Identifier les alcools en donnant leurs formules semi-développées et leurs noms.

1.4. Ecrire les demi-équations électroniques des couples B'/B et  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  puis l'équation-bilan.

2. On réalise un mélange contenant 1 mole d'alcool et 1 mole d'acide et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est réparti dans 10 tubes à essais que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de  $100^\circ C$ . A une date t, on prend un tube que l'on place dans de l'eau glacée et le contenu est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue afin de déterminer le nombre  $n_{AC}$  de mole d'acide restant.

2.1. Trouver dans le protocole expérimental les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.

2.2. Pourquoi utilise-t-on l'eau glacée ?

2.3. La connaissance de la quantité de matière  $n_{AC}$  d'acide restant a permis de déterminer la quantité de matière  $n_E$  d'ester formé au cours du temps et par suite de tracer la courbe d'estérification  $n_E = f(t)$ .

2.3.1. Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester.

2.3.2. Déterminer cette vitesse à  $t = 20$  min puis à  $t = 80$  min. Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?