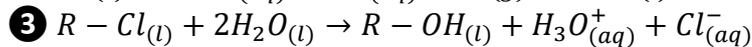
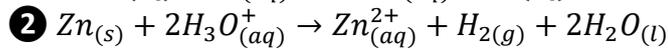
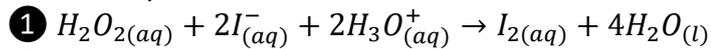


EXERCICES. SUIVI TEMPOREL D'UNE TRANSFORMATION ET MODÉLISATIONS

Exercice 1. Choix d'un capteur

Voici les équations de réaction de trois transformations lentes :

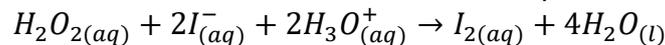


Parmi les capteurs suivants, lequel (ou lesquels) est (sont) adapté(s) au suivi temporel de chacune des transformations :

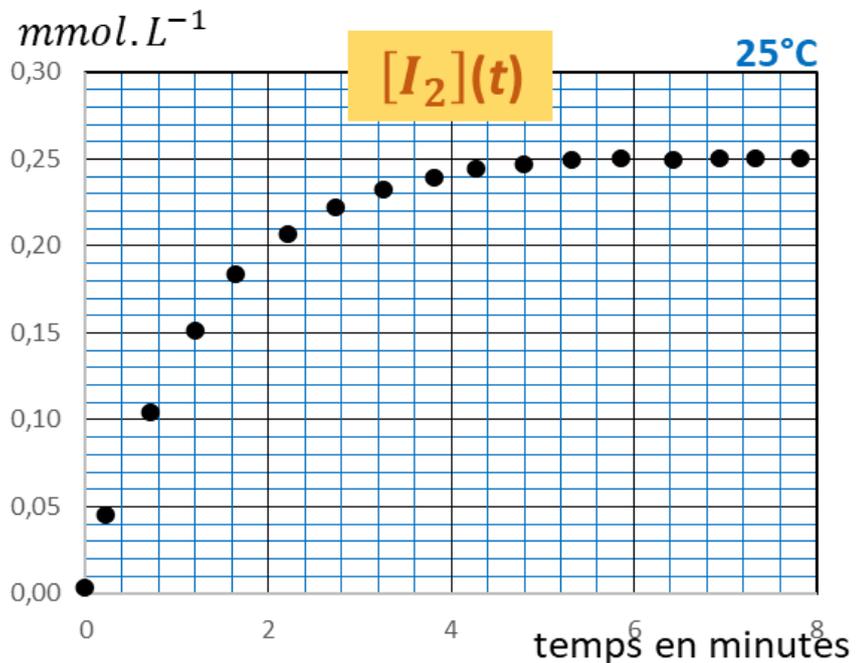
- a) conductimètre b) spectrophotomètre c) manomètre (pressiomètre) d) pH-mètre

Exercice 2. Cinétique et facteurs cinétiques

On donne ci-dessous l'évolution temporelle de la concentration de diiode au cours de la réaction à 25°C entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure en milieu acide. L'équation de réaction est :

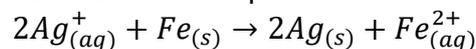


- Déterminer la vitesse de formation du diiode à 2 minutes.
- Comment varie la vitesse de formation du diiode au cours de la réaction ? Comment l'interpréter à l'échelle microscopique ?
- Donner la définition du temps de demi-réaction par rapport au diiode et le déterminer.
- Sachant que I^- et H_3O^+ sont en excès, dessiner en vert l'allure de la courbe de l'évolution temporelle de $[H_2O_2]$ à 25°C. Justifier.
- Dessiner en rouge l'allure de la courbe de $[H_2O_2]$ mais à 40°C cette fois-ci. Justifier.

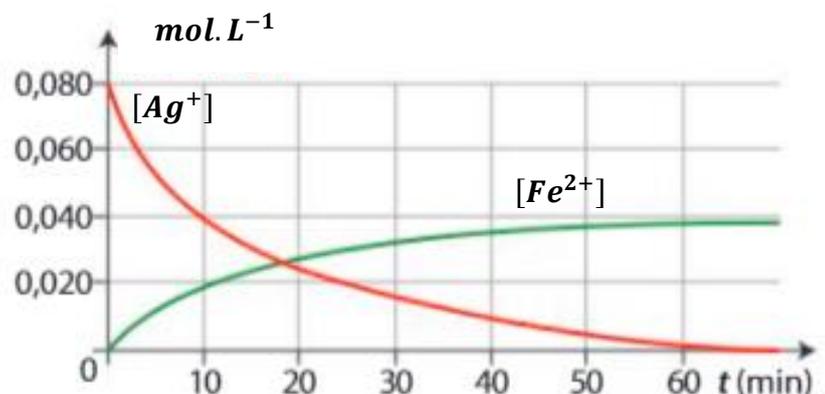


Exercice 3. Cinétique de réduction de l'argent

On donne l'évolution (ci-contre), en fonction du temps, des concentrations d'un mélange réactionnel en ions fer (II) et en ions argent (I) au cours de la réaction d'équation :

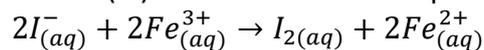


- Identifier le réactif limitant. Justifier.
- Donner les définitions du temps de demi-réaction par rapport à $[Fe^{2+}]$ et par rapport à $[Ag^+]$.
- Déterminer le temps de demi-réaction de deux manières différentes.



Exercice 4. Oxydation des ions iodure

Les ions iodure réagissent avec les ions fer (III) selon la réaction d'équation :



La vitesse initiale de disparition des ions iodure s'écrit : $v_{disp}(I^-)_0 = v_{disp}(Fe^{3+})_0 = k \times [I^-]_0^\alpha \times [Fe^{3+}]_0^\beta$ où α et β sont respectivement les ordres de réaction initiaux par rapport à I^- et Fe^{3+} .

On réalise deux séries de mesures expérimentales et pour chacune d'elles, on détermine les vitesses initiales de disparition des ions iodure.

1^{ère} série de mesure :

$[I^-]_0$ (mmol.L ⁻¹)	4,0	4,0	4,0	4,0
$[Fe^{3+}]_0$ (mmol.L ⁻¹)	1,7	8,2	18,1	25,2
$v_{disp}(I^-)_0$ (μmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,50	2,32	5,12	7,10

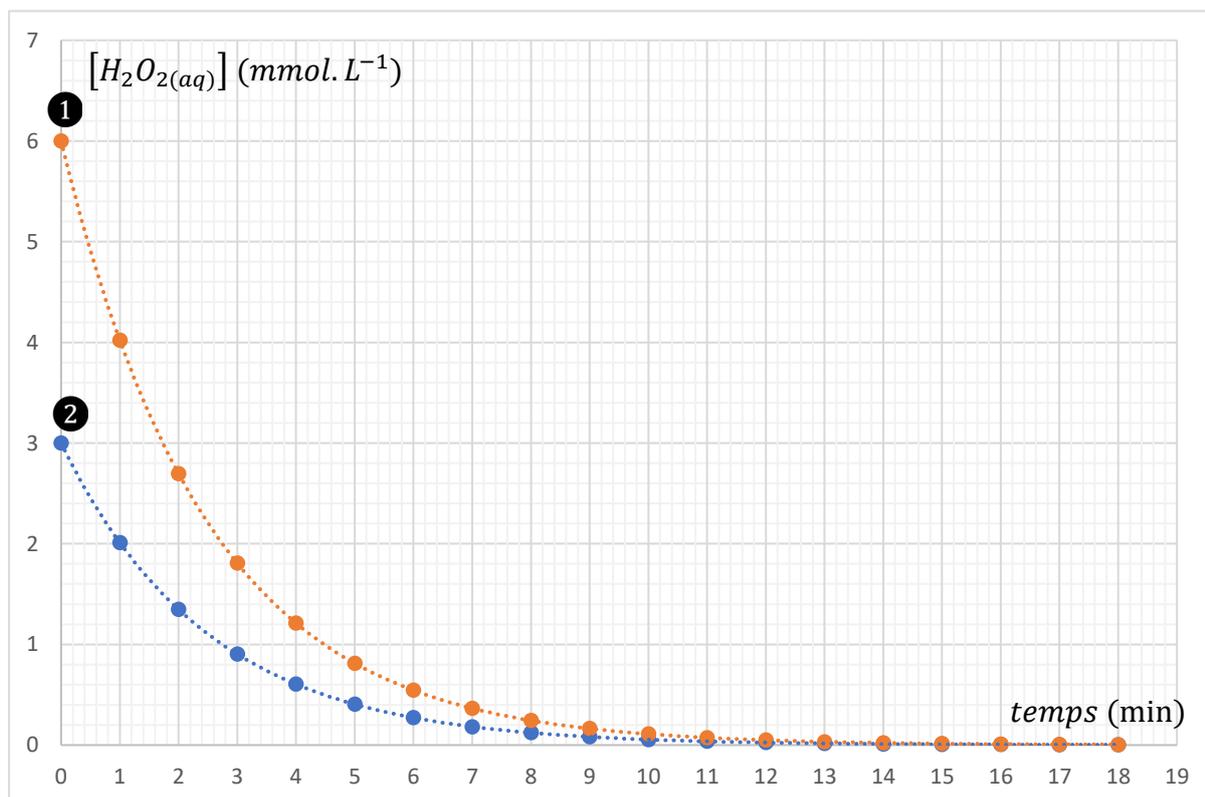
2^{ème} série de mesure :

$[I^-]_0$ (mmol.L ⁻¹)	4,0	9,6	13,0	13,3
$[Fe^{3+}]_0$ (mmol.L ⁻¹)	1,7	1,7	1,7	1,7
$v_{disp}(I^-)_0$ (μmol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	0,50	2,32	5,12	7,10

- Justifier que : $v_{disp}(I^-)_0 = v_{disp}(Fe^{3+})_0$.
- Identifier le réactif dont l'ordre de réaction initial est égal à 1. Justifier soigneusement.

Exercice 5. Décomposition du peroxyde d'hydrogène

En présence d'un catalyseur, le peroxyde d'hydrogène se décompose selon l'équation de réaction : $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$. On réalise l'expérience pour deux concentrations initiales différentes de $H_2O_{2(aq)}$. Le graphique ci-dessous donne l'évolution temporelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène $[H_2O_{2(aq)}]$ pour chacune des deux situations.



- Déterminer la vitesse volumique initiale de disparition de H_2O_2 pour chacune des transformations. Quel facteur cinétique est ici mis en évidence ?
- En réalisant 2 autres mesures de vitesse de disparition de H_2O_2 à deux autres instants pour la transformation ①, montrer que l'évolution de $[H_2O_2]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1.
- Donner la définition du temps de demi-réaction en rapport avec $[H_2O_{2(aq)}]$ et le mesurer pour les deux transformations. Que remarque-t-on et qu'en déduit-on ?

Exercice 6. Décomposition de l'ion chromyle

On réalise la décomposition de l'ion chromyle selon l'équation de réaction : $CrO_2^{2+} \rightarrow Cr^{2+} + O_{2(aq)}$. L'évolution de la concentration de l'ion chromyle $[CrO_2^{2+}]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et de constante de vitesse $k = 2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$. La concentration initiale en ion chromyle est $[CrO_2^{2+}]_0 = 0,20 mmol.L^{-1}$.

- Établir l'équation différentielle du 1^{er} ordre vérifiée par $[CrO_2^{2+}](t)$.
- En déduire sa solution $[CrO_2^{2+}](t)$ en fonction du temps t et de $[CrO_2^{2+}]_0$.
- Calculer $[CrO_2^{2+}]$ à $t_1 = 1,0 h$ puis $t_2 = 2,0 h$.
- Calculer l'instant t où $[CrO_2^{2+}] = 0,020 mmol.L^{-1}$.
- Calculer l'instant t où $[CrO_2^{2+}] = \frac{[CrO_2^{2+}]_0}{2}$. Comment appelle-t-on ce temps particulier ?

Exercice 7. Cinétique d'hydrolyse

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse d'un composé chloré de formule RCl . L'équation de réaction est : $RCl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow ROH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ où l'eau est en large excès.

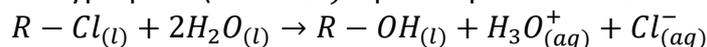
On réalise l'hydrolyse de RCl , de concentration initiale $[RCl]_0 = 0,076 mol.L^{-1}$ dans un mélange eau-alcool à la température de 25°C. On effectue, à différents instants t , des prises de 5,0 mL du mélange réactionnel qu'on titre par de la soude à $1,25 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ afin de déterminer $[H_3O^+]$ grâce au volume versé à l'équivalence V_E :

t (heure)	4,0	12,0	29,5	48,5
V_E (mL)	3,7	10,0	18,9	24,3
$[H_3O^+]$ (mmol.L ⁻¹)	9	25	47	61
$[RCl](t)$ (mmol.L ⁻¹)				
$\ln\left(\frac{[RCl]_0}{[RCl](t)}\right)$				

- Écrire l'équation du titrage réalisé pour chaque instant. Retrouver par un calcul la valeur de $[H_3O^+]$ à $t = 48,5 h$.
- Déterminer $[RCl]$ à chaque instant et remplir les deux dernières lignes du tableau.
- Dans l'hypothèse où $[RCl](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et de constante de vitesse k :
 - Établir l'équation différentielle du 1^{er} ordre vérifiée par $[RCl](t)$
 - En déduire sa solution $[RCl_{(aq)}](t)$ en fonction du temps t et de $[RCl]_0$.
 - En déduire l'expression de $\ln\left(\frac{[RCl]_0}{[RCl](t)}\right)$ en fonction du temps.
- Quelle serait l'allure de la courbe de $\ln\left(\frac{[RCl]_0}{[RCl](t)}\right)$ en fonction du temps dans l'hypothèse où $[RCl]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 ?
- À l'aide des résultats expérimentaux, montrer graphiquement si l'évolution de $[RCl](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 et le cas échéant, en déduire la valeur de la constante de vitesse k .

Exercice 8. Suivi de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane par conductimétrie

L'hydrolyse de 2-chloro-2-méthylpropane (noté RCl) a pour équation de réaction :



Afin de suivre l'évolution temporelle de la transformation, on réalise le mode opératoire suivant :

- Dans une fiole jaugée de 25,00 mL, on introduit 1,00 mL de 2-chloro-2-méthylpropane (noté RCl), puis on complète avec de la propanone jusqu'au trait de jauge. Soit S la solution obtenue.
- Dans un bécher contenant 200,0 mL d'eau distillée, on verse 5,00 mL de la solution S et on relève la conductivité au cours du temps.

$t(\text{min})$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$\sigma (S.m^{-1})$	0,00	0,094	0,164	0,218	0,258	0,312	0,343	0,360	0,371
$[RCl](t) (mol.L^{-1})$									

$t(\text{min})$	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$\sigma (S.m^{-1})$	0,376	0,380	0,382	0,383	0,383	0,384	0,384	0,384	0,384
$[RCl](t) (mol.L^{-1})$									

Données :

- masse molaire $M(RCl) = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- masse volumique : $\rho = 0,850 \text{ g.mL}^{-1}$
- conductivités molaires ioniques à 25°C : $\lambda_{Cl^-} = 7,63 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ $\lambda_{H_3O^+} = 34,98 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1. Justifier le suivi temporel par conductimétrie.
2. Montrer que la quantité de matière de RCl introduite initialement dans le bécher réactionnel est $n_0 = 1,85 \text{ mmol}$.
3. Exprimer, à un instant t de la transformation, la conductivité $\sigma(t)$ en fonction de $[H_3O^+](t)$ et des conductivités molaires ioniques des ions présents.
4. En s'aidant d'un tableau d'avancement, exprimer, à un instant t de la transformation, la concentration $[RCl](t)$ en fonction de $[H_3O^+](t)$, de n_0 et du volume du mélange réactionnel $V_T = 205,0 \text{ mL}$.
5. Montrer que $[RCl](t) = 9,02 \times 10^{-3} - \frac{\sigma(t)}{42,61}$ où $\sigma(t)$ est en $S.m^{-1}$ et $[RCl](t)$ en $mol.L^{-1}$.
6. Vérifier, à l'aide d'une méthode de votre choix, que l'évolution de $[RCl](t)$ suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Aide : <https://lc.cx/cinétique2>

Exercice 9. Suivi de la décomposition des ions hypochlorite par mesure de pression

L'eau de Javel, produit courant et bon marché, est une solution aqueuse contenant entre autres des ions hypochlorite ClO^- et des ions chlorure Cl^- . Outre ses propriétés désinfectantes (c'est un bactéricide puissant), l'eau de javel est utilisée pour son pouvoir « blanchissant », lié à l'action oxydante de l'ion hypochlorite sur de nombreux colorants. L'eau de Javel se décompose lentement selon une transformation totale modélisée par la réaction d'équation : $2ClO_{(aq)}^- \rightarrow 2Cl_{(aq)}^- + O_{2(g)}$

On verse dans un ballon un volume $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ de solution d'eau de Javel de concentration initiale en ions hypochlorite $[ClO^-]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. À l'instant où l'on déclenche le chronomètre, on ajoute, sans variation de volume, une pointe de spatule de chlorure de cobalt dans la solution et on bouche le ballon. L'ion cobalt Co^{2+} est un catalyseur de la réaction. Pour suivre l'évolution temporelle de la transformation, on mesure, avec un dispositif adapté, la pression P des gaz dans le ballon. La température T est maintenue constante à $296,0 \text{ K}$ et le volume V_0 occupé par les gaz dans le ballon est constant à $267,0 \text{ mL}$.

On relève les mesures suivantes :

$t(\text{min})$	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	8,0	11,0	13,0
$P(\text{hPa})$	1020	1032	1045	1055	1063	1068	1084	1095	1099
$\Delta P(t) (\text{hPa})$									
$[ClO^-](t)$ (mol.L^{-1})									
$\ln\left(\frac{[ClO^-]_0}{[ClO^-](t)}\right)$									

On suppose qu'à chaque instant, les gaz formés dans le ballon se comporte comme des gaz parfaits et suivent la loi : $PV = nRT$ où P est la pression des gaz en Pa , V le volume occupé par les gaz en m^3 , n leur quantité de matière en mol , T la température en K et R la constante des gaz parfaits avec $R = 8,314 \text{ U.S.I}$

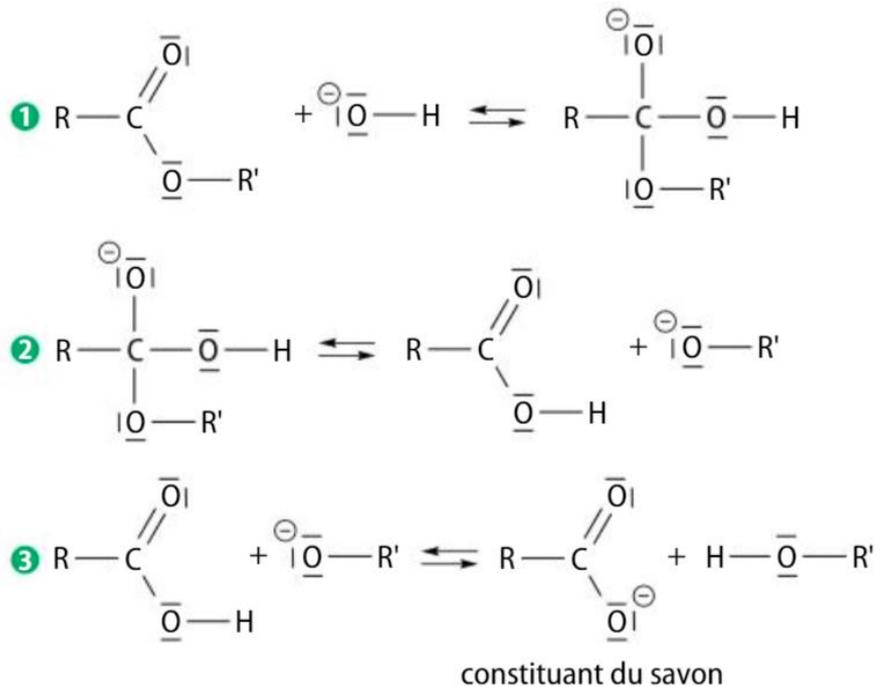
1. Calculer, à chaque instant, la surpression $\Delta P(t) = P(t) - P_0$ où P_0 est la pression initiale et $P(t)$ la pression à un instant t et compléter la 3^{ème} ligne du tableau.
2. Exprimer la quantité de matière d'air notée n_{air} présent dans le ballon en fonction de la pression initiale P_0 , du volume V_0 , de la température T et de la constante R des gaz parfaits.
3. À un instant t , le volume V_0 contient en plus de l'air initial, le dioxygène formé par la transformation. Exprimer la quantité de matière de dioxygène formé à un instant t et notée $n_{O_2}(t)$ en fonction de la surpression $\Delta P(t) = P(t) - P_0$, V_0 , T et R .
4. En s'aidant d'un tableau d'avancement, exprimer la concentration molaire d'ions hypochlorite ClO^- restant à un instant t , notée $[ClO^-](t)$, en fonction de $[ClO^-]_0$, $\Delta P(t)$, V_0 , V_1 , T et R .
5. Montrer que $[ClO^-](t) = 0,100 - 1,085 \times 10^{-3} \times \Delta P(t)$ où $\Delta P(t)$ est exprimée en hPa et $[ClO^-](t)$ en mol.L^{-1} .
6. Compléter les deux dernières lignes du tableau.
7. L'évolution de $[ClO^-](t)$ suit-elle une loi de vitesse d'ordre 1 ? Justifier graphiquement.

Aide : <https://lc.cx/cinétique3>

Exercice 10. Synthèse d'un savon

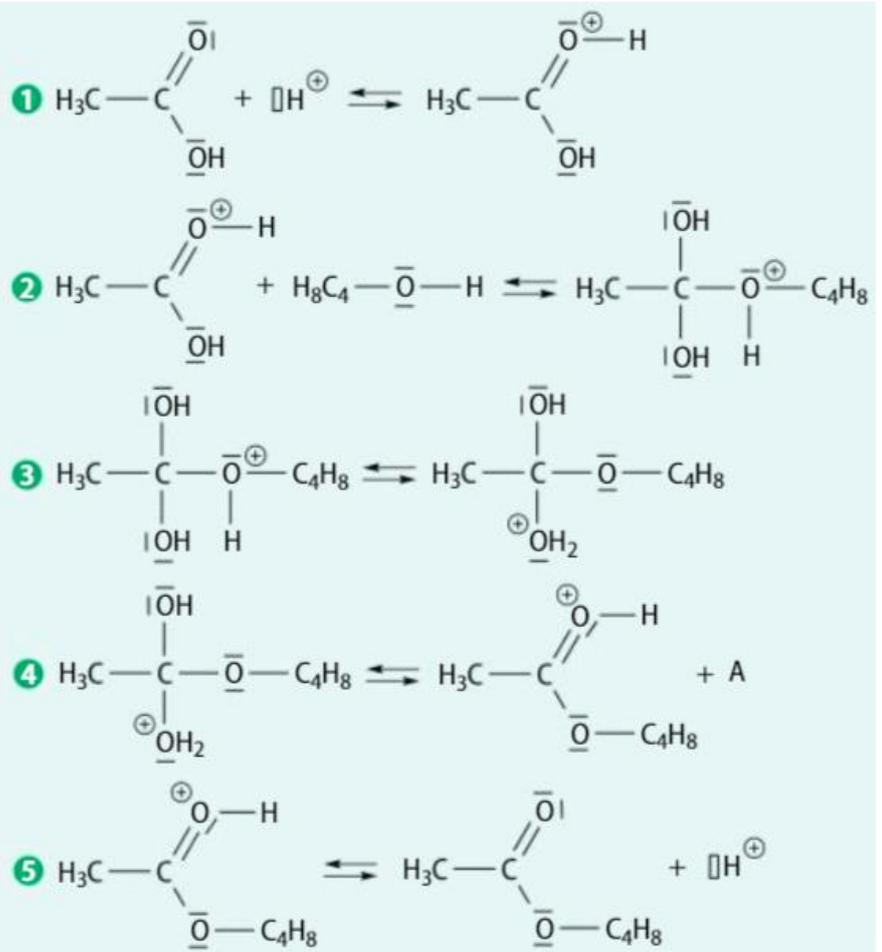
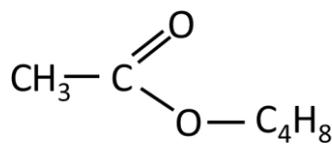
La synthèse d'un savon se déroule en plusieurs actes élémentaires donné ci-dessous (mécanisme réactionnel). R et R' désignent de longues chaînes carbonées.

1. Compléter chaque étape du mécanisme avec les flèches courbes.
2. Justifier le sens des flèches courbes sur les étapes ① et ③.
3. Entourer chaque intermédiaire réactionnel d'une couleur différente.
4. Établir l'équation de synthèse du constituant du savon.



Exercice 11. Synthèse de l'éthanoate de butyle

La synthèse de l'éthanoate de butyle (formule ci-dessous) se déroule en plusieurs actes élémentaires donné ci-contre (mécanisme réactionnel).



1. Compléter chaque étape du mécanisme avec les flèches courbes.
2. Identifier la molécule A formée à l'étape ④.
3. Entourer chaque intermédiaire réactionnel d'une couleur différente. Combien sont-ils en tout ?
4. Justifier, à l'aide du mécanisme, que les ions H^+ (milieu acide) jouent le rôle de catalyseur.
5. Établir l'équation de synthèse de l'éthanoate de butyle