

Exercices cinétique chimique

Exercice n°1 : réaction de l'eau oxygénée sur les ions iodure

Lorsqu'on fait réagir de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ en milieu acide avec une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$), il se forme lentement du diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$. Les solutions de diiode sont colorées et leur teinte va du jaune pâle au marron foncé selon leur concentration.

I Préparation de l'échelle de teinte

Afin de pouvoir estimer la concentration en diiode d'un système chimique, on prépare d'abord dix solutions de concentration en I_2 croissantes à partir d'une solution mère de concentration en soluté apportée égale à $c_{\text{mère}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces solutions sont placées dans des tubes à essais numérotés de 1 à 10

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[\text{I}_2] (\cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0,20	0,40	0,50	0,80	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0

1) Quel est le tube le plus clair ? Le plus foncé ? Justifier.

2) Indiquer le matériel à utiliser si l'on veut préparer 100 mL de la solution destinée au tube n°5.

II Suivi de la cinétique de la réaction

A temps $t = 0$, on mélange dans un autre tube à essais un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution acidifiée d'eau oxygénée ($c = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et un volume $V' = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($c' = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange réactionnel, initialement incolore, brunit au fur et à mesure du temps. On note les dates où la teinte du milieu réactionnel est la même que celle d'un des échantillons ; par exemple, la teinte du milieu à l'instant 48 s est la même que celle de l'échantillon témoin du tube n°3 :

Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Date (s)	13	29	48	67	107	163	220	370	657	1500

1) Les couples en présence sont les suivants : $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$. 2) Ecrire l'équation de la réaction étudiée.

2) Etablir le tableau d'avancement de la réaction (trois états), en déduire les expressions littérales de x en fonction de $[\text{I}_2]$ à l'instant t et des concentrations et volumes utilisés pour le mélange. Puis les expressions littérales des quantités de matière de $\text{I}_{2(\text{aq})}$, $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ pour un état intermédiaire quelconque en fonction des mêmes paramètres. Calculer x et ces quantités de matière aux différentes dates indiquées (0s, 13s, 29s etc.). Vous pourrez utiliser un tableur.

3) Tracer sur un même graphique $x = f(t)$ et les trois quantités de matière précédentes en fonction du temps.

4) La réaction, qui est totale, est-elle terminée à 1500 s ? Justifier.

5) Déterminer le temps de $\frac{1}{2}$ réaction.

6) Proposer une méthode permettant d'être beaucoup plus précis pour ce suivi cinétique en expliquant.

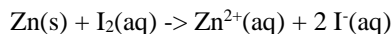
Exercice 2 : n°6 p 273

Exercice 3 : n°18 p 277

Exercice n°4 : n° 26 p 279 Attention !! Erreur énoncé . Lire dans la donnée $V = nRT/P$

Exercice n°5 : solution de Lugol

Le « Lugol » est une solution antiseptique à base de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$. Quand on plonge une lame de zinc dans une solution, on peut observer, au bout d'un temps assez long, une décoloration et une attaque du zinc $\text{Zn}(\text{s})$ par le diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ selon l'équation :



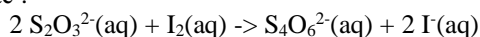
Pour étudier cette réaction, on suit l'évolution de la quantité de matière de diiode présente en fonction du temps.

Au cours de cette expérience, la température est de 20°C . On possède une solution mère de diiode de concentration $c_{\text{mère}} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et on désire obtenir 500 mL d'une solution fille de concentration en diiode $c_{\text{fille}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Parmi la verrerie suivante, indiquer celle que vous utiliserez en justifiant complètement :

Béchers de 100, 200 500 et 1000 mL, fioles jaugées de 200, 500, 1000 mL, éprouvettes graduées de 10 et de 50 mL, pipettes jaugées de 5, 10, 20 et 25 mL.

On effectue 12 prélèvements de volume $v_0 = 20 \text{ mL}$ de solution fille que l'on place dans 12 béchers. A la date $t = 0$, on introduit dans chaque bécher deux morceaux de grenaille de zinc permettant au diiode d'être le réactif limitant. On s'intéresse au système chimique correspondant à un bécher. A chaque date indiquée dans le tableau ci-dessous, on place rapidement un des béchers dans la glace, puis on titre le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation support de titrage est la suivante :



2) De quel genre de réaction s'agit-il ? Donner les demi équations correspondantes et les couples correspondants.

3) Les résultats des titrages sont indiqués dans le tableau ci-dessous où V_E représente le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

t(s)	30	60	100	200	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600
V_E (mL)	31,6	27,4	24,2	19,0	15,2	12,5	8,4	5,8	4,2	3,2	2,6	2,2

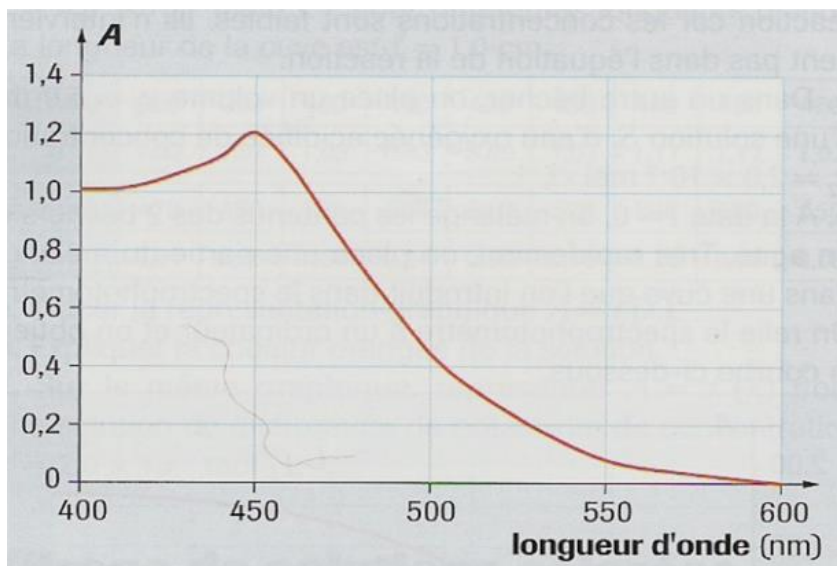
- Calculer la quantité initiale de diiode pour la réaction étudiée.
- Qu'appelle-t-on équivalence ? Utiliser l'équivalence afin de déterminer une relation entre la quantité de diiode titré, c et V_E .
- Dresser le tableau d'avancement de la réaction étudiée. En déduire x_{\max} puis une relation entre l'avancement x à la date t , la quantité initiale de diiode et la quantité de diiode titré à la date t . Calculer x à chaque date du tableau.
- Tracer la courbe $x = f(t)$.
- En déduire le temps de demi-réaction.
- Tracer l'allure de la courbe si la réaction s'était faite à 35°C .
- On a placé les béchers dans la glace avant d'effectuer le titrage. Comment s'appelle cette pratique ? Quel est son intérêt ?
- Le thiosulfate de sodium est hydraté, sa formule est $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Quelle masse de solide a-t-il fallu peser pour préparer 500 mL de solution de concentration $0,020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?
- Faire le schéma annoté du montage qui sert au titrage.
- (bonus) Comment détecter facilement l'équivalence ?

Exercice n°6 : suivi cinétique spectrophotométrique

L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ est l'oxydant coloré du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. L'acide oxalique est le réducteur du couple $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$.

1) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit quand on met en présence l'ion dichromate et l'acide oxalique en milieu acide.

Pour suivre la transformation, on décide d'utiliser une méthode spectrophotométrique. Pour cela, on commence par tracer la courbe $A = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$ pour une solution de dichromate de potassium de concentration $1 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ donnée ci-contre.



2) Comment s'appelle un tel document ?

De quelle couleur est la solution de dichromate de potassium ? Justifier le mode de suivi choisi.

Le spectrophotomètre relié à l'ordinateur, permet d'obtenir la courbe $A = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$ donnée en annexe figure 2 en utilisant plusieurs solutions étalon préparées à partir d'une solution mère.

3) Un des points de cette courbe n'est pas aligné avec les autres. Qu'a probablement oublié de réaliser l'expérimentateur avant la mesure concernée ? En quoi consiste et à quoi sert normalement cet oubli ?

4) Quel modèle peut-on proposer pour A en fonction de $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$? Calculer le coefficient k .

A la date $t = 0$, on réalise le mélange suivant : à $v_1 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution S_1 d'acide oxalique de concentration $c_1 = 40\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, on ajoute $v_2 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution acidifiée S_2 de dichromate de potassium de concentration $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On agite et très rapidement, on place une partie du mélange dans une cuve que l'on place dans le spectrophotomètre. On relève alors la courbe $A = f(t)$.

5) Dresser le tableau d'évolution du système et déterminer le réactif limitant.

6) Parmi les 4 graphiques proposés dans l'annexe (figure 2), encadrer celui correspondant à $A = f(t)$. Justifier sans calcul.

7) Déterminer la relation donnant $x(t)$ en fonction de $A(t)$, v_1 , v_2 , k et c_2 . On rappelle que la solution contenue dans la cuve évolue dans le temps de la même façon que celle du milieu réactionnel.

10) La réaction est supposée totale. Est-elle terminée à 80 min ? Justifier en calculant notamment A dans l'EF.

Annexe exercice 6

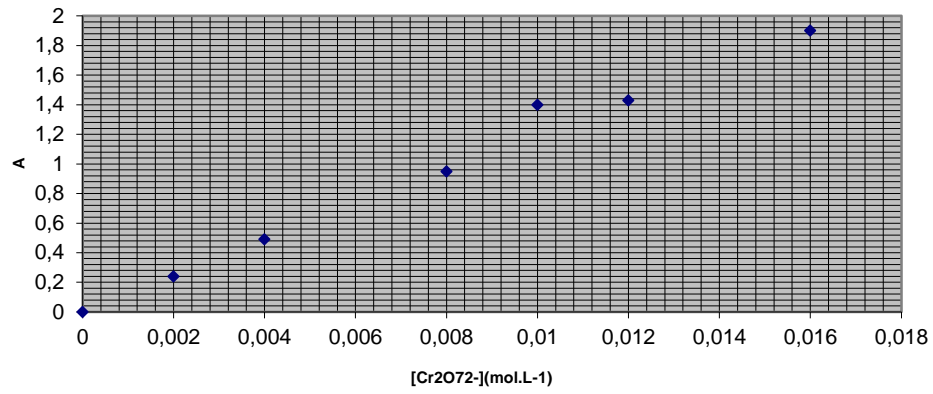


Figure 1 $A = f([Cr_2O_7^{2-}])$

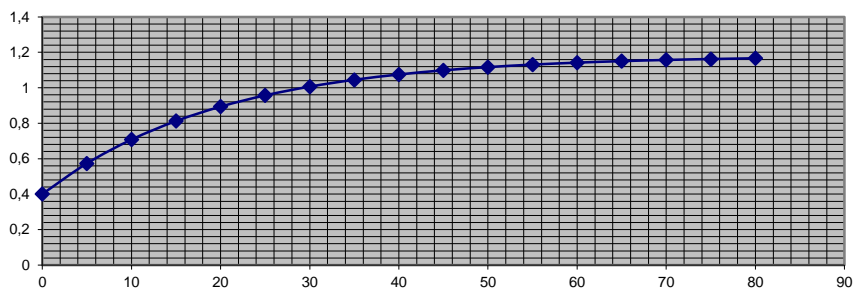
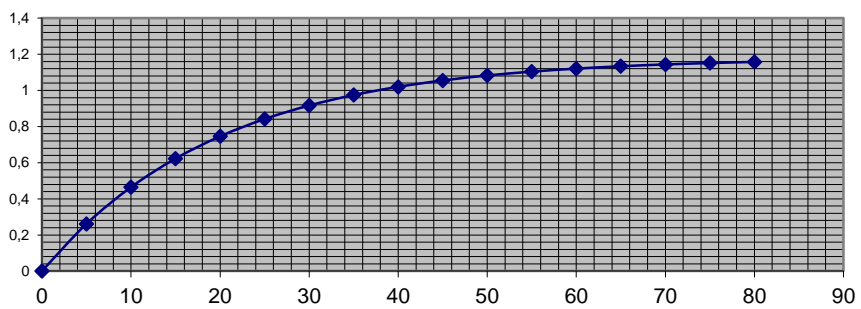
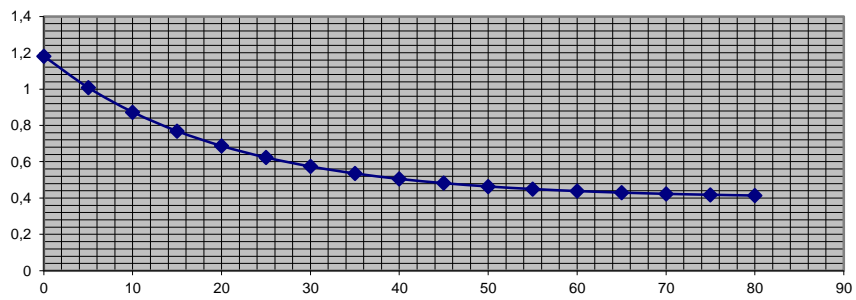
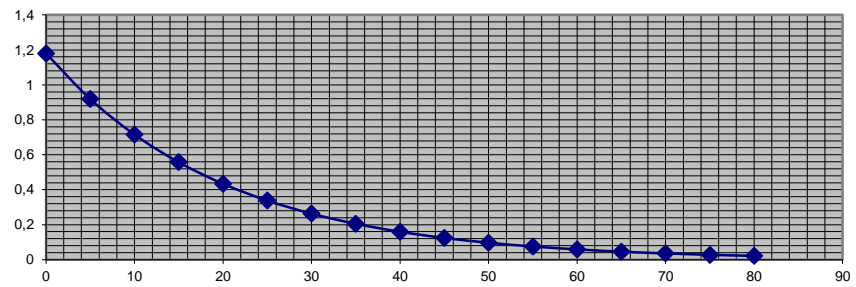


Figure 2 $A = f(t)$

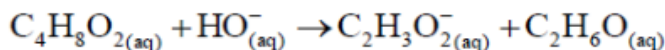
Les 4 graphiques représentent A en fonction du temps. Les données en abscisse correspondent à des minutes.

Exercice n°7 : hydrolyse basique d'un ester

On verse dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de l'éthanoate d'éthyle. Dans le mélange obtenu, de volume $V = 100 \text{ mL}$, l'hydroxyde de sodium a une concentration initiale $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et l'éthanoate d'éthyle une concentration initiale $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure la conductivité de la solution régulièrement :

Temps (min)	0	5	9	13	20	27	∞
Conductivité (S.m^{-1})	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091

L'équation de la réaction ayant lieu est :



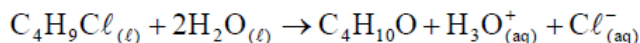
On donne les conductivités molaires ioniques des ions suivants :

- sodium : $5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- hydroxyde : $20 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- éthanoate : $4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

- 1- Déterminer l'état final à partir de l'état initial.
- 2- Déterminer la relation entre l'avancement de la réaction et la conductivité.
- 3- Tracer la courbe de l'avancement en fonction du temps. En déduire le temps de demi-réaction. Justifier l'évolution de la courbe.
- 4- Dessiner sur le graphique précédent l'allure de la courbe d'avancement pour la même expérience conduite à une température supérieure. Même question avec de la soude deux fois moins concentrée (en reprenant la température de la première expérience).

Exercice n°8 : suivi cinétique et pH

On verse un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de 2-chloro-2-méthylpropane dans un très grand volume d'eau. On observe la réaction suivante :



Temps (min)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5
pH	7,00	2,52	2,30	2,15	2,10	2,05	2,00	1,96	1,92	1,89	1,85	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82

On donne la densité du 2-chloro-2-méthylpropane : $d = 0,8$.

- 1- Déterminer la quantité finale attendue d'ions oxonium. En déduire le volume de la solution.
- 2- Déterminer la relation entre l'avancement de la réaction et le pH.
- 3- Tracer la courbe de l'avancement en fonction du temps. En déduire le temps de demi-réaction. Justifier l'évolution de la courbe.
- 4- Dessiner sur le graphique précédent l'allure de la courbe d'avancement pour la même expérience conduite à une température supérieure. Même question avec une température inférieure.