

Exercices

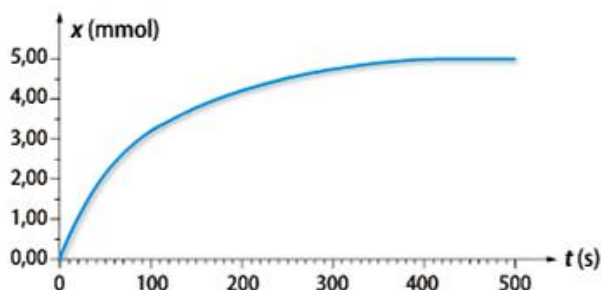
4 Mesure de volume et suivi cinétique

Dans un ballon, on introduit 2,0 g de carbonate de calcium CaCO_3 (s) et on ajoute, à la date $t = 0$ s, 100 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On recueille par dégagement d'eau du CO_2 (g), formé par la réaction d'équation $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. On relève au cours du temps les valeurs du volume V_{CO_2} dégagé, reportées dans le tableau ci-dessous.

t (s)	0	20	40	60	...	380	400	420
V_{CO_2} (mL)	0	29	49	63	...	119	120	120

1. À quelle date l'état final du système chimique est-il atteint ? À partir des valeurs calculées de l'avancement x , on trace la courbe proposée ci-dessous.



2. a. Déterminer le temps de demi-réaction à l'aide de la courbe.
- b. Comparer ce résultat avec celui de la question 1. Conclure.

5 Cinétique de la réduction de l'eau oxygénée

À la date $t = 0$, on introduit dans un erlenmeyer des volumes $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$), de concentration $c_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et $V_2 = 5,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée H_2O_2 (aq), de concentration $c_2 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique.

Données. Couples redox : $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Seul le diiode est coloré (brun).

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit.
2. Cette réaction est lente. Quel paramètre physique du milieu permet d'en suivre l'évolution temporelle ?
3. Déterminer l'avancement maximal ainsi que la nature du réactif limitant.
4. Un suivi spectrophotométrique permet de déterminer la concentration en diiode c du milieu à des intervalles de temps réguliers :

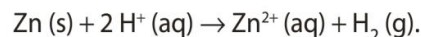
t (min)	2	4	6	8	10	12	14
c (mmol · L ⁻¹)	0,26	0,51	0,81	0,98	1,15	1,22	1,25

Tracer la courbe $c = f(t)$.

5. L'état final du système chimique est-il atteint à la date $t = 14 \text{ min}$?
6. Déterminer le temps de demi-réaction.

8 La corrosion des gouttières

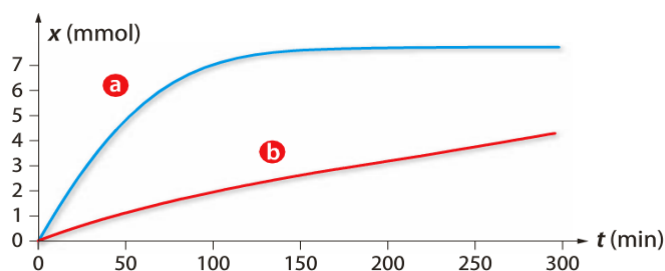
Le zinc des gouttières réagit avec les eaux de pluies acides selon la réaction lente, d'équation :



1. Quel paramètre physique du milieu permet d'en suivre l'évolution temporelle ?

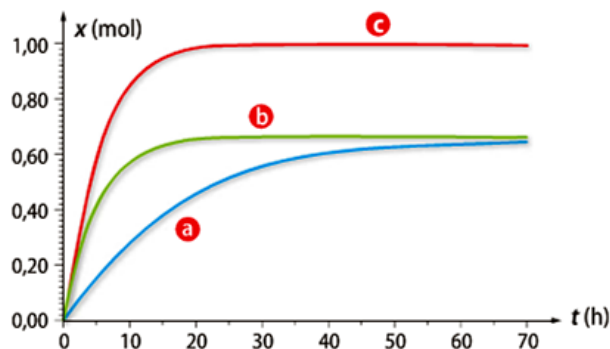
On se propose d'étudier l'influence de l'état de division du zinc sur la cinétique de cette réaction : on réalise deux expériences où l'on utilise du zinc en poudre (1) et en copeaux (2).

2. À chacune des expériences 1 et 2, associer l'une des courbes a ou b représentant l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction. Justifier.



11 Le parfum de la fraise

Le 2-méthylpropanoate d'éthyle est un ester constitutif de l'arôme de la fraise. Sa synthèse au laboratoire (appelée estérification) est lente et nécessite de chauffer le milieu réactionnel. On effectue le suivi de l'avancement de l'estérification et l'on obtient la courbe a présentée ci-dessous.



1. Déterminer graphiquement l'avancement final de la réaction considérée.
2. Rappeler la définition d'un catalyseur.
3. **B2i** Rechercher, sur Internet, le nom d'un catalyseur couramment utilisé pour les réactions d'estérification.
4. On ajoute ce catalyseur dans le ballon. Laquelle des deux courbes b ou c est obtenue ? Justifier.

13 An autocatalytic reaction



In an acidic environment, the permanganate ions MnO_4^- (aq) slowly oxidize the oxalic acid $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (aq).

We prepare the same solution in two separate beakers and we add the equivalent of the tip of a spatula of sulfate of manganese MnSO_4 (s) to the second. As a result, the purple coloring of the solution disappears more quickly.

1. Write the redox half-equations, then the equation of the reaction of oxydo-reduction which occurs.
2. We say about this reaction that it is "autocatalytic". Explain why.

Data. Redox couples: $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$; $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$.

14 Le principe de la catalyse homogène

La réaction entre les ions iodure $I^- (aq)$ et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-} (aq)$ est lente. Elle peut être catalysée par les ions fer (III) $Fe^{3+} (aq)$.

Données. Couples redox : $I_2 (aq)/I^- (aq)$; $S_2O_8^{2-} (aq)/SO_4^{2-} (aq)$; $Fe^{3+} (aq)/Fe^{2+} (aq)$.

1. Écrire la demi-équation électronique associée à chacun de ces couples.
2. Écrire l'équation (1) d'oxydation des ions iodure par les ions fer (III).
3. Écrire l'équation (2) de réduction des ions peroxodisulfate par les ions fer (II).
4. En « additionnant » les équations (1) et (2), montrer que l'on retrouve l'équation de la réduction des ions peroxodisulfate par les ions iodure.
5. Un catalyseur participe-t-il à la réaction qu'il catalyse ? Pourquoi ne figure-t-il pas alors dans son bilan ?

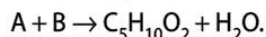
21 Synthèse d'un arôme

On étudie la réaction conduisant au butanoate de méthyle ($C_5H_{10}O_2$), un arôme alimentaire au parfum de pomme. À l'instant initial, on mélange $n_A(0) = 1,0$ mol d'acide butanoïque A et $n_B(0) = 1,0$ mol de méthanol B. Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante de 25 °C.



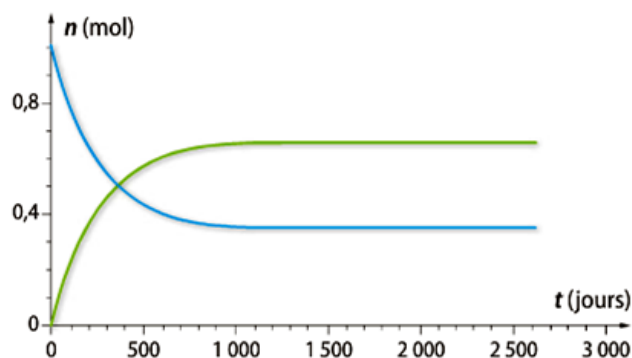
1. À quelle famille de composés appartient chacun des deux réactifs ? Donner leur formule semi-développée.

L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :



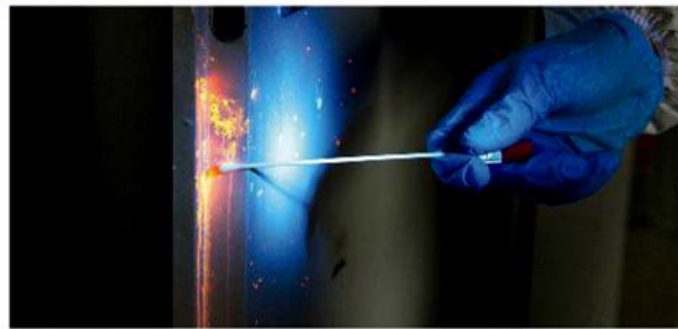
2. Exprimer la quantité de matière $n_C(t)$ de butanoate de méthyle en fonction des quantités de matière d'acide $n_A(t)$ et $n_A(0)$.

3. Les mesures expérimentales de $n_A(t)$ ont permis d'obtenir les courbes ci-dessous.



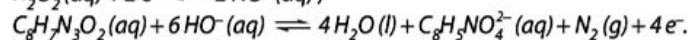
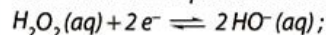
- a. Identifier la courbe représentant l'évolution temporelle de la quantité de matière de butanoate de méthyle.
 - b. À quelle date l'état final du système chimique est-il atteint ? Déterminer l'avancement final.
 - c. Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
4. a. Pour quelle raison cette synthèse ne présente-t-elle pas d'intérêt industriel à température ambiante ?
 - b. Proposer une méthode pour écourter la durée de cette synthèse.
 - c. Tracer l'allure de la courbe donnant la quantité de matière $n_C(t)$ de butanoate de méthyle en fonction du temps dans ce cas.

22 ★ Le luminol au service de la police



L'oxydation du luminol $C_8H_7N_3O_2$ par l'eau oxygénée conduit à l'émission d'une lumière bleutée. Toutefois, cette réaction est très lente : sa durée se compte en mois. On étudie sa cinétique en présence d'un catalyseur, les ions fer (III).

Données. Demi-équations électroniques :

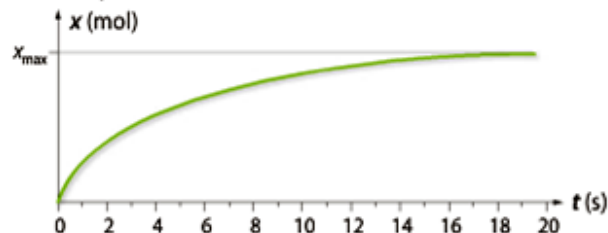


Pour un gaz considéré comme parfait, il existe une relation entre sa pression P , le volume V qu'il occupe, sa quantité de matière n et sa température T : $P(Pa) \cdot V(m^3) = n(mol) \cdot R(USI) \cdot T(K)$ où $R = 8,314$ USI.

1. Écrire l'équation de l'oxydation du luminol.
2. Quelle caractéristique physique du système permet de suivre l'évolution de la réaction ?

Dans une enceinte fermée, on introduit une solution basique contenant 1,0 g de luminol et 0,50 mL d'eau oxygénée à $5,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'ions fer (III). On mesure l'évolution temporelle de la pression P du volume de gaz $V_{\text{gaz}} = 2,1$ L contenu dans l'enceinte à la température de 300 K.

3. Soit n_{air} la quantité de matière d'air initialement présente dans l'enceinte. Exprimer la pression de l'air initiale P_0 en fonction de n_{air} , V_{gaz} , R et T .
4. a. Soit n_{N_2} la quantité de matière de diazote formé au cours de la réaction. Exprimer P en fonction de n_{air} , n_{N_2} , V_{gaz} , R et T .
b. En déduire l'expression de la surpression $P - P_0$.
5. Déterminer la valeur de l'avancement maximal noté x_{max} .
6. a. Établir la relation entre l'avancement de la réaction x , la surpression $(P - P_0)$, V_{gaz} , R et T .
b. On mesure, dans l'état final, une surpression de 1 660 Pa. Retrouver la valeur x_{max} de l'avancement maximal.
7. Un logiciel permet de tracer la courbe $x = f(t)$ à partir des résultats expérimentaux :



Déterminer le temps de demi-réaction.

8. Les ions fer (III) jouent le rôle de catalyseur. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?
9. **62i** Expliquer, à l'aide d'une recherche sur Internet, pourquoi cette transformation est intéressante en criminologie.