

La Cinétique Chimique

EXERCICE 1 BAC 2000 - Série : SB

La décomposition du penta oxyde N_2O_5 dans le tétrachlorure de carbone est une réaction du premier ordre. Pour une concentration de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ de N_2O_5

- Calculer la constante de vitesse de cette réaction.
- Définir le temps de demi-réaction et le calculer dans ce cas. A quelle date 80% du réactif aura-t-il disparu ?

EXERCICE 2

On mélange dans un ballon 1 mol d'éthanol et 1 mol d'acide éthanóique, soit sensiblement un volume de 100 ml, et l'on chauffe.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- En 1 heure, il a disparu 0,45 mol d'acide. Calculer les vitesses moyennes de disparition de l'acide éthanóique et de formation de l'ester.

EXERCICE 3

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par la soude.

2. On introduit 0,2 mol de soude et 0,2 mol d'acétate d'éthyle dans un litre d'eau distillée. Au bout de 5 mn ; on constate que 30% d'acétate d'éthyle sont transformés.

- Calculer la constante de vitesse sachant que la réaction est du second ordre.
- Calculer la vitesse de réaction au temps $t = 5 \text{ mn}$.

EXERCICE 4

$A + B \rightarrow C + D$ est une réaction du second ordre.

Pour des concentrations initiales de $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ en A et B, on remarque que 2/5 des produits initiaux sont transformés en 15s.

- Calculer la constante de vitesse.
- Calculer le temps de demi-réaction.
- Quel serait le temps de demi-réaction si les concentrations initiales étaient divisées par 20 ?

EXERCICE 5

Soit la réaction hypothétique d'ordre 1 la concentration initiale de A est C_0 et la constante de vitesse de la réaction est k exprimée en S^{-1} .

A la date $t_1 = 1 \text{ h}$, $C_1 = [A]_1 = 0,763 \text{ mol/l}$ A la date $t_3 = 3 \text{ h}$, $C_2 = [A]_2 = 0,623 \text{ mol/l}$.

- Etablir la loi de transformation d'une réaction d'ordre 1.
 - Exprimer d'une part C_1 en fonction de C_0 , k et t_1 et C_2 en fonction de C_0 , k et t_2 d'autre part. En déduire la valeur de la constante de vitesse k en seconde^{-1} .
- Calculer la concentration initiale C_0 de A.
- A quelle date 3/4 de réactif disparaît ?
- Calculer le temps de demi-réaction ainsi que la vitesse de cette date.

EXERCICE 6:

Soit la réaction de saponification : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

On introduit 0,2 mol d'acétate d'éthyle et 0,2 mol de soude dans 1 L d'eau. Au bout de 5 mn on constate que 30% d'acétate d'éthyle sont transformés.

1) Calculer:

a) La constance de vitesse sachant que la réaction est du 2^{ème} ordre.

b) La vitesse de la réaction au temps $t = 5 \text{ mn}$.

2) Déterminer la composition du mélange 10mn après le début de l'expérience.

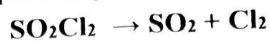
EXERCICE 7:

Au cours d'une décomposition on observe que le temps de demi-réaction indépendant des concentrations initiales est égal à 100s.

- Quel est l'ordre de la réaction.
- Au bout de combien de temps 80% du produit initial aura-t-il disparu ?

EXERCICE 8

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se décompose en phase gazeuse à 320°C suivant la réaction :



Afin d'étudier cette réaction, on introduit à la date $t = 0$, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle dans un récipient de volume constant maintenu à 320°C . La mesure de la pression P dans le récipient permet de suivre l'évolution de la réaction. On obtient à différentes dates t , les valeurs suivantes :

t(s)	0	100	210	250	350	380	450
P (bar)	0,51	0,63	0,73	0,75	0,80	0,82	0,85

- Trouver en utilisant la loi des gaz parfaits, une relation entre la pression initiale P_0 et la concentration molaire initiale C_0 ; en déduire la valeur de C_0 .
- Soit α le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle (le coefficient de dissociation est le rapport de la quantité de SO_2Cl_2 décomposé à la quantité initiale de SO_2Cl_2).
 - Exprimer en fonction de C_0 et α , les concentrations molaires des différents corps purs.
 - Exprimer P en fonction de P_0 et de α ; en déduire l'expression de α .
- Déterminer pour chacun des instants qui figurent dans le tableau, les concentrations molaires en dioxyde de soufre.
- Tracer la courbe donnant les concentrations en SO_2 en fonction du temps et déterminer graphiquement la vitesse initiale de formation de SO_2 .

Echelles : 2 cm pour 100s ; 1 cm pour 10^{-3} mol/l

A.N : constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$; $1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa}$

EXERCICE 9

On étudie l'action d'une solution de peroxydisulfate de potassium sur une solution aqueuse d'iodure de potassium. La réaction s'écrit : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$

Pour étudier l'évolution de la réaction, on mélange à l'instant $t = 0$, 500cm^3 de peroxydisulfate de potassium de concentration 10^{-1} mol/l et 500cm^3 d'iodure de potassium de même concentration. A divers instants, on effectue des prélèvements que l'on refroidit rapidement et on dose le diiode.

t (mn)	2	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{I}_2] \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	0,5	1,5	2,4	3,5	4,3	5,0	5,5	5,9

- Pourquoi refroidit-on rapidement les prélèvements ?
- Tracer la courbe de $[\text{I}_2] = f(t)$ en prenant comme échelle 1cm pour 5mn en abscisse et 1cm pour $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ en ordonnée.
 - La déterminer graphiquement à la date $t = 0$ et à $t = 25\text{mn}$. Comment varie la vitesse de formation de diiode en fonction du temps ? Expliquer.
 - Comment peut-on augmenter ces vitesses ?
- Calculer la vitesse moyenne de formation de diiode entre les instants $t_1 = 20\text{mn}$ et $t_2 = 60\text{mn}$.
- Définir la vitesse instantanée de formation de diiode à l'instant t .
- Déterminer la vitesse de disparition des ions iodure I^- à la date $t = 0$.

EXERCICE 10

On veut étudier à température constante, la cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) dont l'équation bilan s'écrit :



A la date $t = 0$, début de l'expérience, la solution contient $6,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'eau oxygénée et son volume, considéré comme constant est $V_S = 1\text{ l}$. On mesure à pression constante le volume de dioxygène $V(\text{O}_2)$ dégagé au cours du temps. Le volume molaire gazeux est $V_m = 24\text{ l/mol}$.

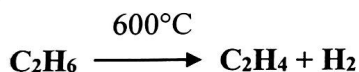
1. Exprimer, en moles, la quantité de matière de dioxygène, notée $n(\text{O}_2)$, formée à la date t en fonction de $V(\text{O}_2)$ et V_m .
2. En déduire à la même date, la quantité de matière en moles, d'eau oxygénée disparue, puis la concentration en eau oxygénée restante, notée C . compléter le tableau ci-dessous en explicitant le calcul pour une date t .

t (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V(\text{O}_2)$ L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C (mol/L)										

3. Montrer que la réaction est du premier ordre. Calculer la constante de vitesse en S^{-1} .
4. Calculer la vitesse de la réaction à $t = 0$, $t = 20\text{ mn}$ et $t = 50\text{ mn}$. Comment évolue la vitesse en fonction du temps ? Justifier.
5. Expliquer comment évolue la constante de vitesse k en fonction de la température ? Justifier.

EXERCICE 11: BAC 2014 sujet 2 TSE (similaire)

Soit la décomposition de l'éthane en phase gazeuse à 600°C selon la réaction :



1- On désigne par C_0 la concentration initiale de l'éthane à $t=0$ et par C la concentration restante de l'éthane à un instant quelconque t :

a- Etablir la loi de la variation de la concentration C en fonction du temps.

b- En déduire l'expression du temps de demi-réaction.

2- Sachant que ce temps de demi-réaction est une (1) heure.

a- Au bout de combien de temps les $5/16$, $7/8$ de la concentration initiale auront-ils disparu ?

b- Au bout de combien de temps on obtient 30% du produit finale ?

EXERCICE 12:

On mélange à la date $t = 0$ une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanóïque. On détermine la quantité

d'ester formé à la date t : elle est de la forme $n = \frac{0,67t}{t+17}$ (t en h et n en mole)

1) Quelle est la vitesse moyenne de formation de l'ester pour $t = 0$ et $t = 50\text{ h}$.

2) Quelle est la vitesse de formation de l'ester pour $t = 20\text{ h}$.

3) On recommence l'expérience à $t=0$ avec $0,01\text{ mol/L}$ d'alcool et $0,01\text{ mol/L}$ d'acide, les quantités d'ester formé en fonction du temps sont :

t (seconde)	0	180	240	300	360
[Ester] en mol/L	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

a) Montrer à partir du tableau que la réaction est d'ordre global 2.

b) Calculer la constante de vitesse à 25°C ainsi que le temps de demi réaction et la vitesse à cet instant.

EXERCICE 13:

La décomposition de l'oxyde de méthyle : $(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$. C'est une réaction du 1^{er} ordre.
La constante de vitesse est $k = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 500°C .

On introduit de l'oxyde dans une ampoule vide portée à 500°C . La pression initiale est $P_0 = 310 \text{ atm}$.

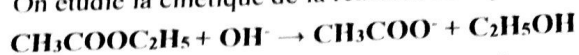
1) Calcule la pression à $t = 400 \text{ s}$.

2) Calcule le temps de demi-réaction.

3) Au bout de combien de temps 40% du produit initial se décompose ?

EXERCICE 14:

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. L'équation de la réaction est:



Des expériences faites avec des concentrations molaires initiales $[CH_3COOC_2H_5]_0 = [OH^-]_0 = C_0$, ont données les temps de demi-réactions $t_{1/2}$ indiqués dans le tableau suivant :

$C_0 (\text{mol.L}^{-1})$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$t_{1/2} (\text{mn})$	17.8	8.9	4.45	2.22

1- Montrer que la réaction est d'ordre 2 et déterminer la constante de vitesse :

2- On part des conditions $[CH_3COOC_2H_5]_0 = [OH^-]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Calculer le temps qu'il faut pour que 80% de l'acétate soit transformé.

EXERCICE 15: BAC 2015 Série: STI (similaire)

On fait réagir de l'acide acétique sur de l'alcool isopropylique.

1) Ecrire l'équation bilan de la réaction et donner sa nature (on donnera les noms des produits formés)

2) sachant qu'on est parti d'un litre de solution contenant 1 mol d'acide et 1 mol d'alcool, vérifier que la réaction est d'ordre 2 à partir du tableau ci-dessous : (la réaction a lieu à température constante).

Temps (h)	0	25	50	100	150	200
[Ester] (mol.L^{-1})	0	0,2	0,33	0,55	0,6	0,67

3) Tracer la courbe donnant la variation de la concentration de l'ester en fonction du temps.

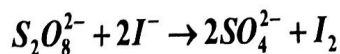
4) Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t = 100 \text{ h}$ et $t = 150 \text{ h}$.

5) Calculer la vitesse à $t = 50 \text{ h}$

6) Déterminer graphiquement une valeur approchée de la limite de cette estérification.

EXERCICE 16: BAC 1999 - Série: SE, MTI, MTGC

Pour étudier l'évolution de la réaction entre les ions iodures (I^-) et les ions peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) on mélange à la date $t = 0 \text{ s}$ un volume $V_1 = 500 \text{ cm}^3$ d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration $C_1 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 500 \text{ cm}^3$ d'une solution de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



A différentes dates t on dose le diiode formé et on calcule sa concentration $[I_2]$, ce qui permet d'obtenir les résultats suivants:

T en min	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$[I_2]$ en $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0	0,95	1,70	2,95	3,85	4,57	5,15	5,60

1) Tracer la courbe représentative $[I_2] = f(t)$.

Echelles: en abscisse 2 cm pour 2,5 min ; en ordonnée 2 cm pour 10^{-2} mol/L.

- 2°. a) Calculer les concentrations en mol.L⁻¹ des ions iodure et peroxodisulfate du mélange initial.
- b) Etablir la relation permettant de calculer la concentration des ions I⁻ à la date t connaissant celle du diiode.
- 3°. a) Déterminer graphiquement le temps t₁ de demi-réaction : c'est le temps nécessaire pour que la moitié des réactifs ait disparu.
- b) Calculer la vitesse de formation du diiode et la vitesse de disparition des ions iodure à la date t = 15 min.
- 4) En partant du même mélange initial, comment peut-on obtenir une évolution plus rapide de la réaction ?

EXERCICE 17:

On étudie la réaction d'estérification entre l'acide éthanóïque et l'éthanol. A l'instant initial on mélange 1 mole d'acide éthanóïque et 1 mole d'éthanol.

- 1) Ecris l'équation bilan de la réaction.
- 2) On dose à température constante, l'acide restant dans le milieu réactionnel d'heure en heure.

On obtient les résultats suivants :

T (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
N _A (mol)	1	0,61	0,45	0,39	0,36	0,33	0,34	0,33	0,33
N _E (mol)									

N_A et N_E désignent respectivement les nombres de mole d'acide restant et d'ester formé à chaque instant.

- a) Calcule les valeurs de N_E aux différentes dates et compléter le tableau.
- b) Trace la courbe N_E en fonction du temps. Echelle: 1cm pour 0,1 mol ; 1cm pour 1 heure
- c) Que peut-on dire de la composition du milieu réactionnel au-delà de la date t=7 heures.
Quelle est la nature de cet état ? Justifier ?
- 3) En utilisant la courbe N_E = f(t):
 - a) Détermine à quel instant la moitié de l'éthanol a été consommé ?
 - b) Calcule, la vitesse moyenne de formation de l'ester entre t₁ = 2h et t₂ = 4h.
 - c) Détermine la pente de la tangente à la courbe à la date t = 3h. Quelle est la signification physique de cette grandeur ?
 - d) Comment évolue la vitesse de formation de l'ester au cours du temps ? Comment peut-on accélérer cette réaction ?

EXERCICE 18 C₁₂₋₅

On réalise en présence de catalyseurs la décomposition de l'eau oxygénée H₂O₂, en eau et oxygène dans un ballon maintenu à température constante. A l'instant t=0, on verse, dans une solution contenant les catalyseurs la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour que la solution de volume 1 litre soit à la concentration de 1 mol/L. Le volume V_{O2} d'oxygène dégagé est mesuré à pression constante. Il permet de connaître la concentration molaire volumique résiduelle C_r d'eau oxygénée dans le ballon.

On obtient aux divers instants t, les valeurs suivantes :

T(h)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	10,0
V _{O2} (L)	2,51	4,53	5,86	7,37	8,36	9,16	10,3	11,0	11,4	11,6	11,8	11,9

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz est 24 L.

- 1) Ecrire l'équation de la décomposition de l'eau oxygénée.
- 2/ a) Etablir la relation permettant de calculer la concentration molaire résiduelle C_r = [H₂O₂] d'eau oxygénée à chaque instant t en fonction du volume d'oxygène mesuré.

1) Ecris l'équation bil.
2) Trace la cour.

- b) Tracer la courbe $C_r = f(t)$. Echelles : 1 cm pour 0,1 mol/L ; 1 cm pour 1 h.
c) Définir la vitesse de disparition de H_2O_2 . Déduire de la courbe $C_r = f(t)$ la vitesse V_1 (en mol.L⁻¹.s⁻¹) de disparition de l'eau oxygénée à la date $t_1 = 3$ h.

3) Dans les conditions de l'expérience la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée est telle que : $V = KC_r$, avec $K = 1,28 \cdot 10^{-4}$ (S.I).

- a) En utilisant cette relation, calculer la valeur V'_1 de la vitesse de décomposition de H_2O_2 à la date $t_1 = 3$ h.
b) Comparer V_1 à V'_1 et conclure.

EXERCICE 19:

Une réaction du type $A + B \rightarrow C + D$ est une réaction du 1^{er} ordre par rapport à A et du 1^{er} ordre par rapport à B. Pour des concentrations initiales de 0,2 mol.L⁻¹ de chaque réactif, on constate qu'il reste encore au bout de 40 mn, 80% des produits initiaux.

- 1) Quel est l'ordre global de la réaction ? Etablis la loi de variation de la concentration des réactifs en fonction du temps.
2) Calcule la constante de vitesse de la réaction et le temps de demi-réaction.
Au bout de combien de temps, 60% des réactifs auront disparu ?

EXERCICE 20:

L'hémipentaoxyde d'azote (N_2O_5) se dissocie suivant l'équation bilan: $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$

- 1-a. Etablis la loi de transformation de cette équation sachant qu'elle est d'ordre 1.
b. A 105°C, on constate qu'au bout de 4 mn, 3/4 de la quantité initiale de N_2O_5 a été décomposée. Calcule le temps de demi-réaction à cette température.
2) A 95°C, le temps de demi-réaction est 5 minutes. Calcule le temps au bout duquel 3/4 de la quantité initiale sera décomposée.
3) A une température quelconque, on fait les mesures suivantes:

$[N_2O_5]$ (mol/L)	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
t(s)	0	4450

- a. Calcule la constante de vitesse et le temps de demi - réaction à cette température.
b. Que devient le temps de demi - réaction si l'on doublait la concentration initiale ?
c. Calcule la vitesse de la réaction à $t = 0$ h et à $t = 50$ h.
d. Détermine la date à laquelle la concentration devient $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

EXERCICE 21: Cinétique d'une réaction d'ordre 2.

On considère l'équation d'une réaction d'ordre 2 : $A + B \rightarrow C + D$.

On part d'un mélange équimolaire de A et B à $t = 0$: $[A]_0 = [B]_0 = C_0$

- 1) Définis une réaction d'ordre 2 puis établis la loi de variation de la concentration du réactif A.
2) A l'instant $t_1 = 20$ mn, la concentration $C_1 = 9,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et à l'instant $t_2 = 30$ mn, la concentration est $C_2 = 8,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
a. En déduis la Constante de vitesse.
b. Calcule la concentration initiale C_0 .
c. Quel est le temps de demi- réaction ?
d. Calcule la vitesse d'apparition de C à l'instant $t_2 = 30$ mn.

EXERCICE 22: BAC 2002 SB (Similaire)

On réalise l'estérification d'une mole d'acide $R-CO_2H$ par une mole d'alcool primaire $R'-CH_2OH$. On dose d'heure en heure l'acide restant et on obtient les résultats suivants :

t(h)	1	2	3	4	5	6	7
n(acide) en mol	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33

1) Ecris l'équation bilan.

2) Trace la courbe représentant la quantité de matière d'ester formé en fonction du temps.

Echelle : 2cm pour 0,1mol ; 2cm pour 1h.

3-a) Comment peut-on vite atteindre l'équilibre ?

b. Qu'appelle-t-on vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants t_1 et t_2 . Calcule-la entre les instants $t_1=1h$ et $t_2=3h$.

c. Que représente géométriquement la vitesse de formation à l'instant t ? Détermine graphiquement la vitesse de formation de l'ester à l'instant $t = 2h$ et au début de la réaction à $t=0$. Comment évolue qualitativement la vitesse de formation de l'ester et pourquoi ?

d) Comment peut-on déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester ?

4) L'ester obtenu a pour formule brute $C_4H_8O_2$.

a. Quels sont les isomères possibles ? Nomme-les.

b) Par action de l'ammoniac sur l'acide $R-CO_2H$, On obtient un carboxylate d'ammonium qui par déshydratation conduit à une espèce chimique A de formule C_2H_5ON . Ecris les équations des réactions et en déduis la formule développée de l'ester et le nom de A.

5) Après avoir déterminé l'alcool et l'acide utilisés, évaluer le volume réactionnel sachant que la masse volumique de l'alcool est $\rho = 790 \text{ kg.m}^3$ et celle de l'acide $\rho = 1080 \text{ kg.m}^3$.

EXERCICE 23:

On considère la saponification de l'éthanoate de méthyle

1) Ecris l'équation- bilan de la réaction et nomme les produits obtenus.

2) On part d'une solution contenant 0,01mol/L d'éthanoate de méthyle. Au bout de 40mn; 50% de l'éthanoate sont saponifiés.

a. Détermine la loi de transformation de cette réaction sachant qu'elle est d'ordre 2. En déduis la constante de vitesse.

b. Sans calcul, dis quel est le temps de demi-réaction. Vérifie ta réponse par calcul.

c. Combien de temps a-t-il fallu pour que $\frac{1}{100}$ de l'ester soit saponifié ?
d. Combien de temps faudra-t-il pour qu'il ne reste plus que $\frac{1}{100}$ de l'ester initial non décomposé ?

EXERCICE 24 :

L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, en donnant du méthane et du monoxyde de carbone CO.

Une expérience, faite à température et à volume constants, a donné les résultats:

Temps (s)	0	20	40	60
[éthanal] 10^{-3} mol/L	6,8	4,8	3,7	3,0

1) Ecris l'équation bilan de la réaction.

2) Détermine la concentration du monoxyde de carbone [CO], apparu aux différents instants du tableau ci-dessus. A l'instant $t=0$, le mélange réactionnel ne contient que de l'éthanal.

3) Trace la courbe de $[CO] = f(t)$.

4) Définis la vitesse instantanée de formation de CO à l'instant t . Détermine graphiquement sa valeur à l'instant initial.

5) Comment cette vitesse varie-t-elle au cours du temps ? Donne une explication simple de ce phénomène.

EXERCICE 25:

On se propose d'étudier la réaction de saponification d'un ester, l'éthanoate d'éthyle. A la date $t=0$, on mélange un volume $V_1=0,50L$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1= 2,0.10^{-2} \text{ mol/L}$ avec un volume $V_2=0,50L$ d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration $C_2= 2,0.10^{-2} \text{ mol/L}$.

- 1) Ecris l'équation bilan de la réaction et nomme les produits obtenus.
- 2) Par dosage acido-basique, On détermine la concentration de l'hydroxyde de sodium restant à la date t.
 - a. Montre qu'on peut en déduire la concentration molaire de l'éthanol $[\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}]$ à la même date.
 - b. Calcule la concentration d'éthanol à la date $t = 25\text{min}$, sachant que la concentration molaire des ions OH^- est de $0,62 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$.
- 3) En dosant de temps en temps les ions hydroxyde restant dans la solution, on obtient ce tableau:

t (min)	10	20	30	40	50	60	80	100
$[\text{OH}^-] (10^{-2} \cdot \text{mol/L})$	0,8	0,67	0,57	0,50	0,44	0,40	0,33	0,29
$[\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}]$								

- a. Complète le tableau ci-dessus en calculant les concentrations molaires de l'éthanol.
- b. Trace la courbe de variation de la concentration d'éthanol en fonction du temps.
Echelle: 1cm pour 10min; 1cm pour 10^{-3}mol/L
- c. A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ?
- d. A quelle date la concentration molaire de l'éthanol sera-t-elle de $0,33 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$?
- 4) Calcule la vitesse moyenne de l'éthanol entre les dates $t_1 = 20\text{min}$ et $t_2 = 45\text{min}$.
- 5) Définis la vitesse instantanée d'apparition de l'éthanol. Détermine la valeur aux dates $t_3 = 10\text{min}$ et $t_4 = 60\text{min}$. Comment varie la vitesse au cours du temps ? Justifie cette évolution.

EXERCICE 26: Décomposition de l'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène (l'eau oxygénée) $2\text{H}_2\text{O}_2$ se décompose à température constante pour former de l'eau et du dioxygène suivant l'équation bilan :



A la date $t = 0$, la solution contient $0,01\text{mol}$ d'eau oxygénée et occupe un volume de 1L . Le volume de dioxygène obtenue et mesuré à pression constante a donné les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	15	25	35	55	75
V(O ₂) en cm ³	0	15	28	39,4	57,6	71,6	90,4	101,2

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est 24L/mol .

- 1- a) Trace la courbe qui représente la concentration de l'eau oxygénée restant en fonction du temps $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$.

Echelle 1 cm pour 5min et 1 cm pour 10^{-3}mol/L .

- b. Quelle est la vitesse de disparition de l'eau oxygénée à $t = 18\text{min}$?
- c. Trouve la vitesse moyenne de disparition entre $t_1 = 10 \text{min}$ et $t_2 = 45 \text{min}$.

- 2) Détermine graphiquement le temps de demi-réaction.

EXERCICE 27

On veut étudier la cinétique de la réaction de l'acide méthanoïque sur le propan-1-ol.

Pour cela on réalise dans chaque tube à l'instant de date $t = 0$ un mélange contenant $5 \cdot 10^{-2} \text{mol}$ d'acide méthanoïque, $5 \cdot 10^{-2} \text{mol}$ de propan-1-ol et 3 gouttes, d'acide sulfurique concentré. On place immédiatement ces tubes dans un bain-marie maintenu à une température de 80°C . Le volume de chaque mélange sera pris égal à $V_0 = 10 \text{mL}$.

A différentes dates t , on dose l'acide restant dans un tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2 \text{mol/L}$. Soit V_b le volume d'hydroxyde de sodium qu'il faut ajouter au contenu du tube pour obtenir l'équivalence. Un dosage préalable montre que 3 gouttes d'acide sulfurique concentré sont neutralisées par $V = 2 \text{cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium. On obtient le tableau suivant :

T (min)	0	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60
V _b (cm ³)		22	17,5	15	13,1	12,2	11,6	11,1	10,9	10,6	10,5	10,5
[HCOOH] restant (mol/L)												
[ester] formé (mol/L)												

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide méthanoïque et le propan-1-ol.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'hydroxyde de sodium.
- 3) a) Calculer la concentration initiale C₀ de l'acide méthanoïque (à t=0).
- b) Compléter le tableau en indiquant les concentrations en acide restant et en ester formé (on expliquera les calculs pour le premier prélèvement puis on donnera les autres valeurs dans le tableau).
- 4) Quel a été le rôle des gouttes d'acide sulfurique ?
- 5) a) Construire le graphique représentant l'évolution de la concentration de l'ester formé en fonction du temps.
Echelles: en abscisses : 1 cm pour 4 min ; en ordonnées : 1 cm pour 0,5 mol/L.
- b) Déterminer graphiquement $\frac{d[\text{ester}]}{dt}$ à t₀ = 0 puis à t₁ = 20 min. Interpréter.
- c) A partir du graphique, déterminer la date à laquelle la moitié de l'acide initial a réagi.
- d) Indiquer un procédé permettant :
 - de rendre la réaction plus rapide
 - d'augmenter la composition du mélange à l'équilibre.
- 6/ a) Construire la courbe représentant la concentration de l'acide restant en fonction du temps (même échelle qu'à la question 5/a).
- b) Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide entre les instants t₁ = 8 min et t₂ = 20 min.
- c) Calculer la vitesse de disparition de l'acide à la date t₂ = 20 min. La comparer à la vitesse de formation de l'ester à cette date.
- d) Que se passe-t-il pour t ≥ 50 min?

EXERCICE 28: BAC 2002 - Séries : SE, MTGC, MTI

Le peroxyde d'hydrogène connu sous le nom d'eau oxygénée, se décompose naturellement, lentement, en eau et dioxygène suivant l'équation bilan: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Cette réaction peut être catalysée par l'ion Fe^{3+} . On étudie la décomposition catalytique de $6 \cdot 10^{-4}$ mole d'eau oxygénée dissoute dans 100ml de solution. A la date t = 0 min, on y verse 20mL d'une solution de chlorure de fer III puis on détermine toutes les 5 minutes le volume de dioxygène formé, la réaction se passe dans les conditions où le volume molaire 24 L/mol. On obtient les résultats tableau suivant:

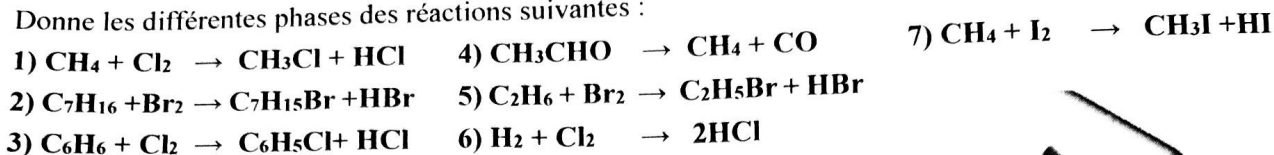
t (min)	0	5	10	15	20
V(O ₂) 10 ⁻³ L	0	1,68	2,72	3,72	4,44

- 1- a) Quelle est la nature de la catalyse dans cette réaction ?
- b) Déterminer les concentrations molaires d'eau oxygénée aux divers instants indiqués.
- 2- a) Tracer la courbe C donnant la variation de la concentration de l'eau oxygénée en fonction du temps.
- b) Déterminer, en précisant l'unité, les vitesses de disparition de l'eau oxygénée entre les instants t = 5mn et t = 10mn puis à l'instant t = 15mn. Que deviendrait cette vitesse si le temps était exprimé en secondes ?

Les Mécanismes Réactionnels

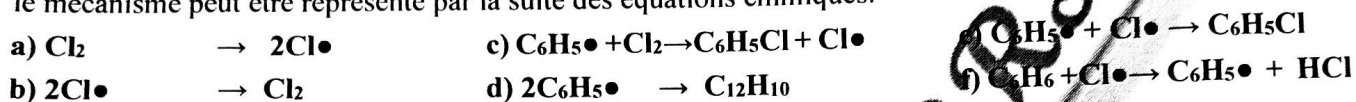
EXERCICE 1

Donne les différentes phases des réactions suivantes :



EXERCICE 2

La formation du mono chlorobenzène par substitution du chlore sur le benzène est une réaction en chaîne dont le mécanisme peut être représenté par la suite des équations chimiques.



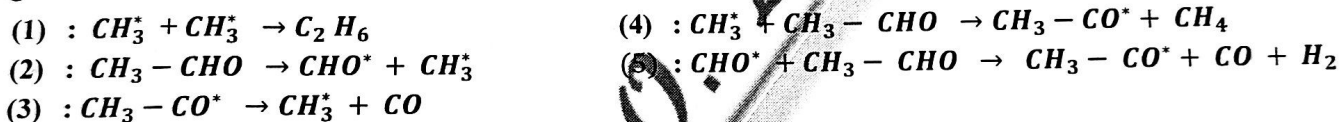
- 1) Comment provoque-t-on la réaction a) ?
- 2) Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.
- 3) Ecris l'équation-bilan de la réaction.

EXERCICE 3 BAC 1996 - Série : SE, MTL, MTGC (Sujet de remplacement)

Dans certain domaine de température et de pression, la décomposition de l'éthanal s'écrit :



En général, elle constitue une réaction complexe que l'on peut interpréter par le mécanisme suivant :



Quels sont les radicaux qui interviennent dans ce mécanisme ?

1. Mettre en évidence les trois étapes de ce mécanisme.
2. Sachant que l'énergie nécessaire à l'initiation de ce mécanisme est de 318 kJ/mol, calculer la longueur d'onde maximale que doit avoir le flux lumineux irradiant.

AN : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

EXERCICE 4 :

Réaction du dibromo sur l'heptane

- 1) Ecris l'équation bilan de la réaction de mono substitution.
- 2) Combien de mono-bromo-heptane différentes peut-on obtenir ? Précise le nom et la formule de chacun d'eux.
- 3) le mécanisme proposé est le suivant :



Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.

- 4) Quelle est la longueur d'onde maximale des réactions à utiliser pour initier la réaction sachant que l'énergie de liaison de la molécule de dibrome est de 193 KJ/mol.