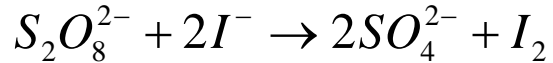


KINÉTIQUE QCM

Exercice 1 : Oxydation des ions iodure par le peroxydisulfate

La réaction suivante est catalysée par les ions Fe^{2+}



· A la date $t = 0$, on introduit 0,001 mol d'ions

On donne

Couple redox	E° (V)
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	2,01
I_2 / I^-	0,53
Fe^{2+} / Fe	-0,44
Fe^{3+} / Fe^{2+}	0,77

- Les ions Fe^{3+} sont intermédiaires réactionnels de la catalyse.
- Lors de la catalyse, une réaction intermédiaire est $2I^- + Fe^{2+} \rightarrow I_2 + Fe$
- La vitesse initiale de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ est indépendante de la quantité des ions Fe^{2+} introduits.
- Au temps de demi réaction, il reste $5 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$.

Exercice 2 : Calcul de vitesse de réaction

Soient 100 mL de solution oxalique HO_2C-CO_2H de concentration $0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu sulfurique. On ajoute à cette solution oxalique, 1 mL d'une solution MnO_4^{2-} , de concentration $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



Au bout de 40 s de réaction, il n'y a plus de MnO_4^{2-}

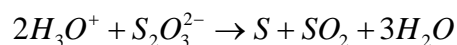
Quelle est la vitesse moyenne approximative de disparition de l'ion MnO_4^{2-} ?

- $2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $-2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
- $-5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

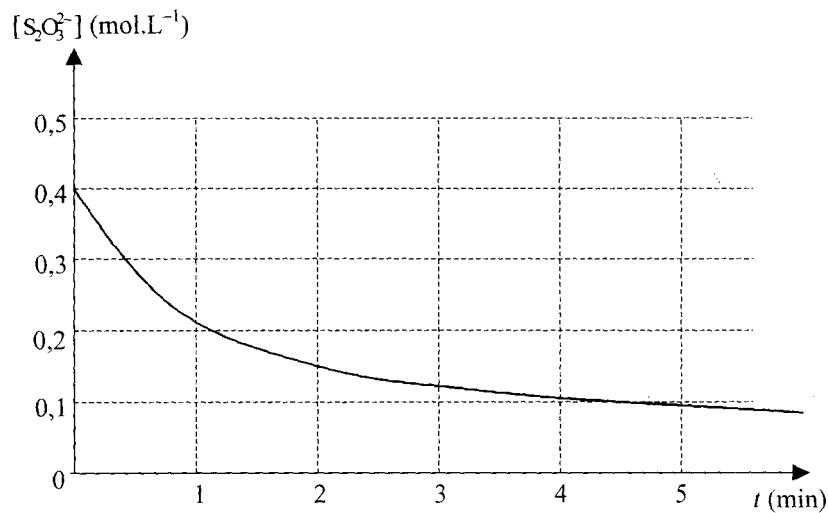
Exercice 3 : Acidification des ions thiosulfate (FESIC)

A un instant pris comme origine des temps, on mélange 20 mL de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 5 mL d'acide chlorhydrique $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans le milieu réactionnel, on observe un trouble qui s'intensifie au cours du temps



Des mesures nous permettent de tracer la courbe des variations de la concentration des ions thiosulfate en fonction du temps.



- Le trouble est dû à la formation de SO_2
- Introduire un volume d'acide de concentration supérieure à 5 mol.L^{-1} augmente la vitesse initiale de la réaction.
- A la date $t = 1 \text{ min}$, la vitesse de disparition des ions thiosulfate est égale à $70 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.
- La réaction étudiée est une réaction d'oxydoréduction.

Exercice 4 : Décomposition de l'eau oxygénée

On veut étudier, à température constante, la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 . L'équation bilan s'écrit $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ où le dioxygène est sous forme gazeuse. A la date $t = 0$, début de l'expérience, la solution contient 6.10^{-2} mol d'eau oxygénée et son volume est V_s , volume considéré comme constant au cours de l'expérience. Pour étudier l'avancement de la réaction, on mesure, à pression constante, le volume de dioxygène V_{O_2} dégagé au cours du temps. On note V le volume molaire des gaz.

A la date t , la quantité de dioxygène formé est

$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V}$

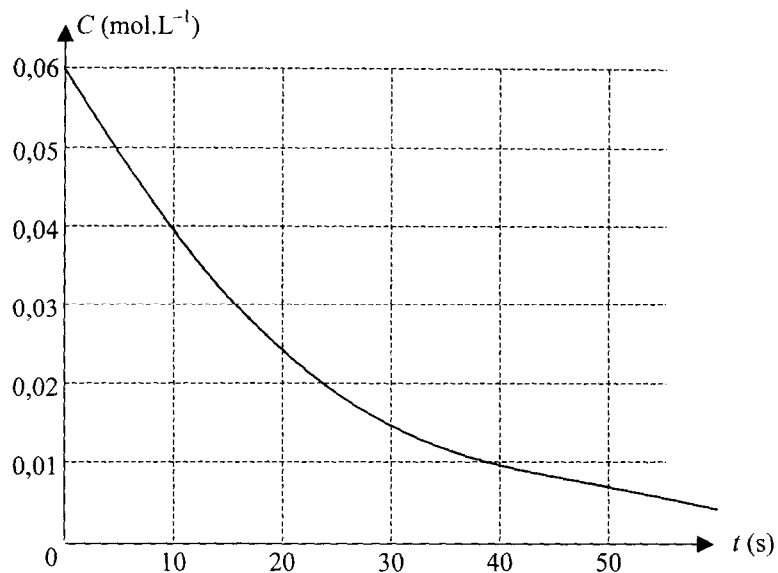
$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_s}$

A la date t , la concentration C en eau oxygénée restante est $C = \frac{6.10^{-2} - 2n_{O_2}}{V_s}$

$C = \frac{6.10^{-2} - n_{O_2}}{2V_s}$

- La vitesse de disparition de l'eau oxygénée diminue au cours du temps.

Les résultats de l'expérience sont représentés sur la courbe ci-après.

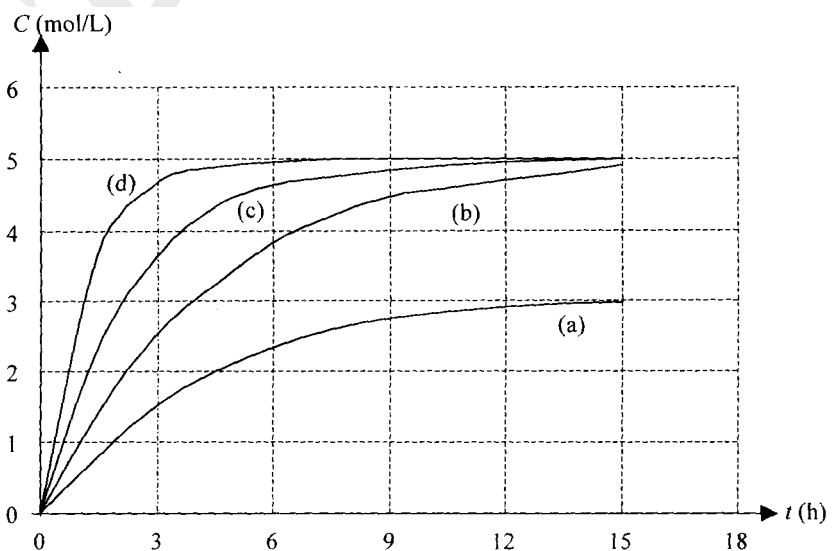


Exercice 5 : Facteurs cinétiques

A un instant pris comme origine des temps, on démarre une réaction lente qui forme du diïode. On réalise l'expérience dans différentes conditions, en changeant la concentration d'un réactif, la température, en ajoutant un catalyseur. Pour la concentration, $C_2 < C_1$ et pour la température $\theta_2 > \theta_1$.

Concentration	C_1	C_1	C_1	C_2
Température	θ_1	θ_2	θ_2	θ_1
Catalyseur	non	oui	non	non
n° de la manipulation	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>

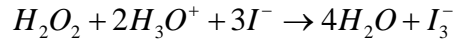
Pour chaque manipulation, on trace la courbe qui représente les variations de la concentration C en diïode en fonction du temps.



- La courbe (a) correspond à l'expérience (4).
- La courbe (b) correspond à l'expérience (1).
- Les expériences (2) et (3) correspondent respectivement aux courbes (c) et (d).
- Pour une température donnée, et sans catalyseur, on a ici un type de réaction pour lequel le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Exercice 6 : Oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée (ESIEE)

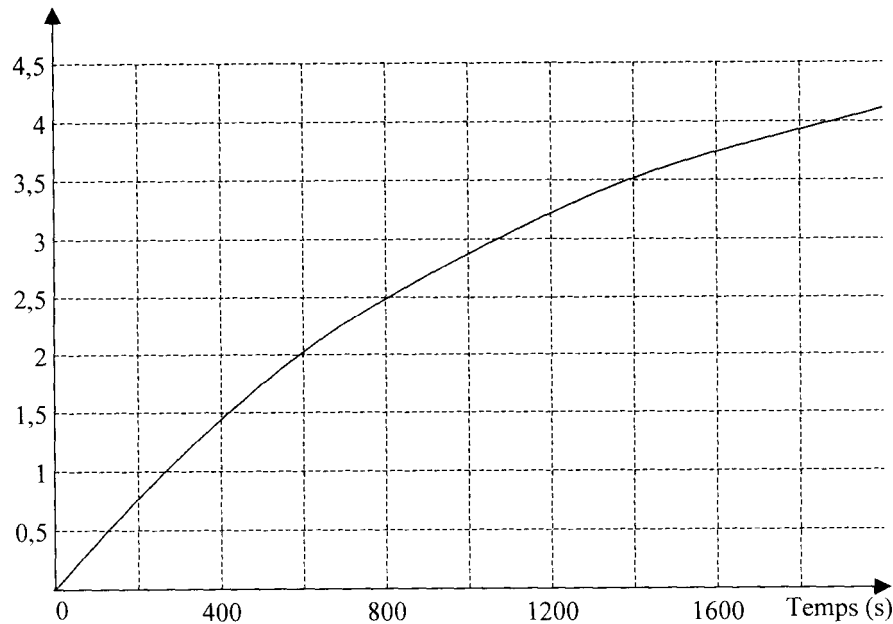
On étudie par colorimétrie la vitesse de formation des ions triiodure lors de la réaction



On mélange 10 cm^3 de solution acidifiée d'eau oxygénée de concentration $2 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 10 cm^3 d'iodure de potassium de concentration $2 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On mesure la concentration des ions triiodures formés en fonction du temps en comparant la coloration de la solution avec celle d'échantillons étalons de concentration en ions triiodures connues. On obtient la courbe suivante donnant

$[I_3^-]$ en fonction du temps



La réaction est quantitative et on introduit l'ion iodure en excès.

La vitesse de formation des ions triiodures croît.

A $t = 1\ 600\text{ s}$, la concentration en ions iodure est de

$0,089\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

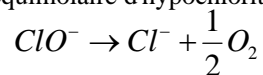
$0,099\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'eau oxygénée est le facteur limitant de la réaction.

La vitesse de réaction à $t = 800\text{ s}$ est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Exercice 7 : Décomposition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est un désinfectant. C'est un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) et de



Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction appelée dismutation.

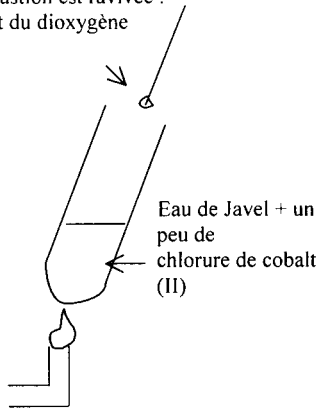
Lors de sa fabrication un berlingot d'eau de Javel contient $0,53\text{ mol}$ d'ions ClO^- . Lors de son utilisation 6 mois plus tard, il n'en contient plus que $0,51\text{ mol}$.

La vitesse moyenne de disparition des ions hypochlorite est égale à $3,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{mois}^{-1}$.

Le volume de dioxygène dégagé sera dans les conditions normales de température et de pression de $0,448\text{ L}$, 6 mois après la fabrication.

Données : Le volume molaire dans les conditions normales de température et de pression est de $22,4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

La combustion est ravivée :
le gaz est du dioxygène



On réalise l'expérience suivante

On chauffe dans un tube à essais une solution contenant de l'eau de Javel avec un peu de solution de chlorure de cobalt (II) rose.

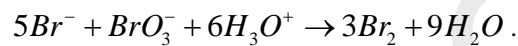
Le mélange devient marron, puis le dégagement gazeux cesse et la solution redevient rose.

Le chlorure de cobalt (II) joue le rôle de catalyseur.

Une partie du chlorure de cobalt (II) a été consommée au cours de la réaction.

Exercice 8 : Réaction de ions bromure avec les ions bromate

A un instant pris comme origine des temps, dans un excès d'acide sulfurique, introduit $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions bromure Br^- et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions bromate BrO_3^- . A $t = 2$ min, il s'est formé $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de dibrome Br_2



- Tous les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.
- A $t = 2$ min, il ne reste plus d'ions BrO_3^- .
- La vitesse moyenne de disparition des ions bromure est égale à $1,67 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$.
- La vitesse de disparition des ions bromure dépend du pH de la solution.

Exercice 9 : Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

On étudie la cinétique de la réaction d'oxydoréduction suivante $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$.

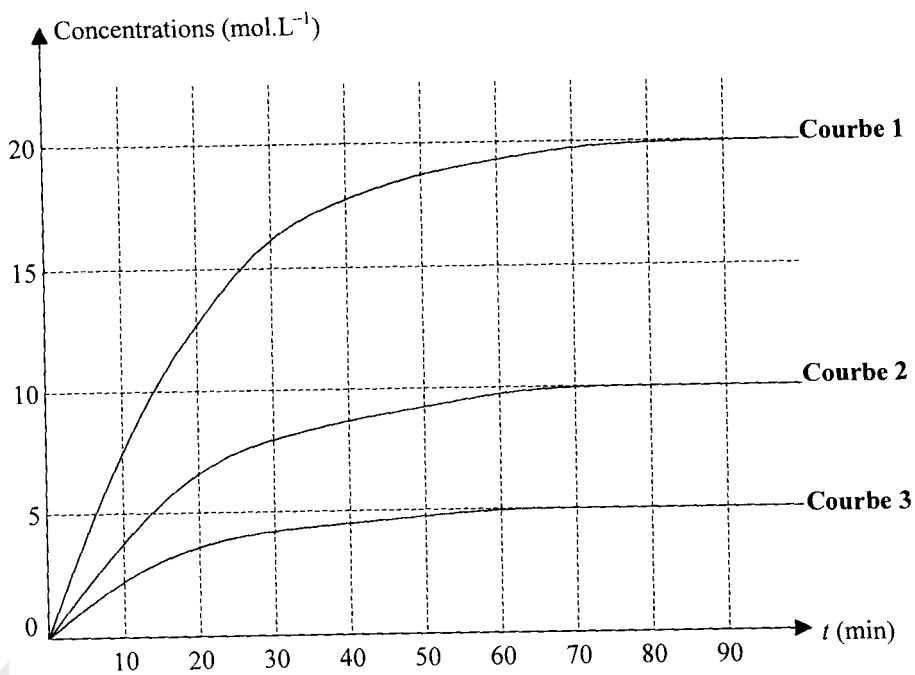
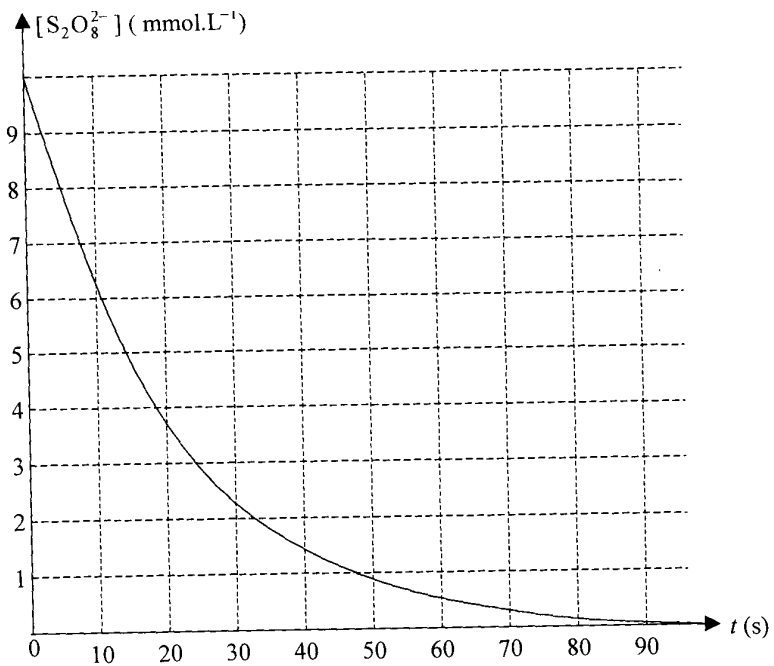
Cette réaction met en jeu les couples redox $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^- .

Température et volume constants.

La concentration initiale en ions iodure est de : $[I^-]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et celle en ions $S_2O_8^{2-}$ ou peroxodisulfate est : $[S_2O_8^{2-}]_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La concentration en ions peroxodisulfate évolue en fonction du temps selon la courbe ci-dessous

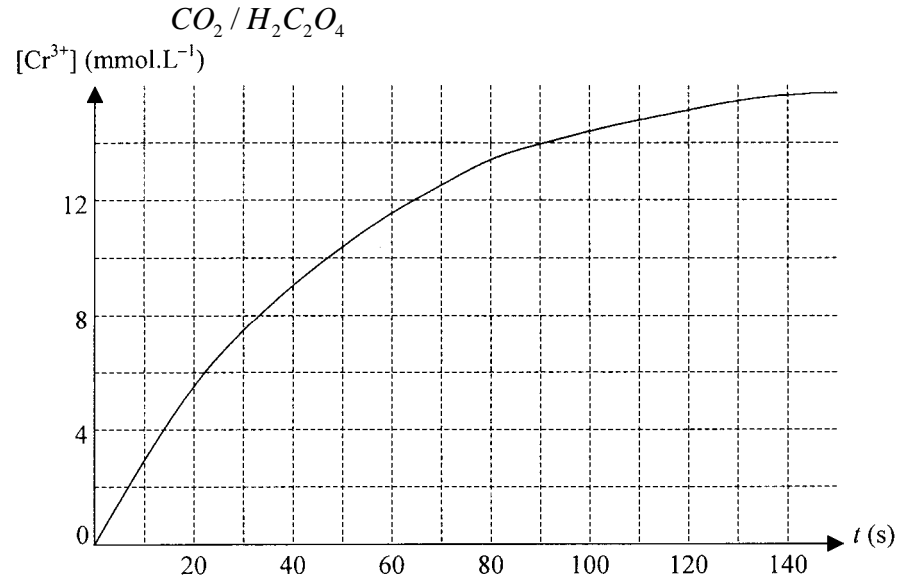


- L'espèce limitante est l'ion peroxydisulfate.
- Le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 50$ min.
- La concentration en SO_4^{2-} suit la courbe 1 du graphe ci-dessus.
- Lorsque t tend vers l'infini, la concentration en I_2^- tend vers $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$
- La vitesse d'apparition de I_2 à $t \sim$ est de l'ordre de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Exercice 10 : Oxydation de l'acide oxalique

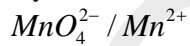
On oxyde une solution d'acide éthane dioïque $H_2C_2O_4$ de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide du dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. On trace l'évolution de la concentration en ions Cr^{3+} en fonction du temps t .

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et $CO_2 / H_2C_2O_4$.



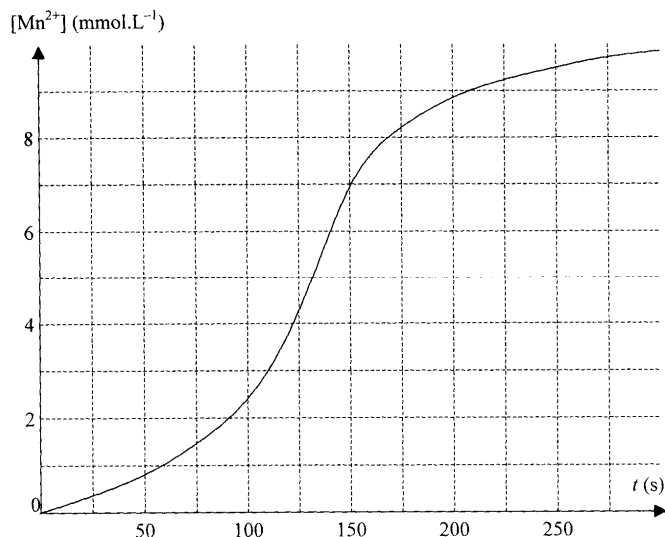
- La vitesse de formation instantanée de Cr^{3+} est $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $t = 25 \text{ s}$.
- La vitesse de disparition de l'acide $H_2C_2O_4$ est $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $t = 25 \text{ s}$.
- Le potentiel d'oxydo réduction du couple $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ est supérieur à celui du couple $CO_2 / H_2C_2O_4$.

On utilise maintenant une solution de permanganate de potassium pour oxyder l'acide éthane dioïque. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont



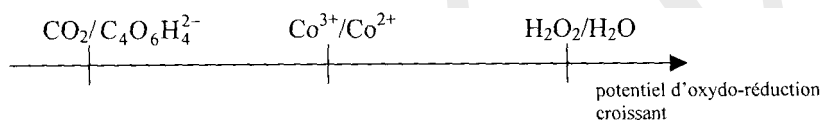
On obtient la courbe ci-dessous.

- Le potentiel d'oxydoréductions du couple $CO_2 / H_2C_2O_4$ est supérieur à celui du couple MnO_4^{2-} / Mn^{2+} .
- La vitesse de formation des ions manganèse est maximale à $t = 0 \text{ s}$.



Exercice 11 : Oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée

Les seules espèces chimiques intervenant dans l'exercice appartiennent à trois couples (oxydant réducteur) qui se classent ainsi



$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$: ion tartrate (incolore en solution) ; Co^{2+} : ion cobalt (II) (rose en solution) ;
 Co^{3+} : ion cobalt (III) (vert en solution) ;

H_2O_2 peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

Description d'une expérience

Dans un bêcher on met une solution contenant des ions tartrate, puis on ajoute l'eau oxygénée. On n'observe rien de notable.

On chauffe au voisinage de 60 °C. On n'observe toujours rien de notable.

On ajoute une pincée de chlorure de cobalt (II). On observe successivement que -la solution prend une teinte rose ;

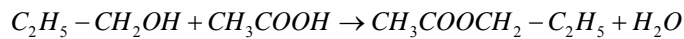
- la couleur devient rapidement verte et, simultanément, il se produit un dégagement gazeux abondant ;
- après quelques minutes, la couleur redevient rose et le dégagement gazeux cesse.

Questions

- 1) En justifiant à partir de données, dire quelle affirmation paraît la mieux adaptée
 - L'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est impossible.
 - L'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est possible mais dans les conditions ordinaires la vitesse de cette réaction est quasiment nulle.
- 2)
 - Les changements de couleur (rose → vert, puis vert → rose) traduisent des transformations de l'élément cobalt. Lesquelles ?
 - Quel est le gaz qui se dégage ?
- 3)
 - Quel est le catalyseur de cette réaction ?
 - En justifiant à partir des observations, dire
 - si le catalyseur intervient dans les processus réactionnels ; - si le catalyseur intervient dans le bilan de la réaction.
 - Les observations montrent que la réaction lente (oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée) a été remplacée par deux réactions rapides. Quelles sont ces deux réactions ?

Exercice 12 : Vitesse de réaction

L'étude cinétique de l'estérification d'une mole de propan-1-ol par une mole d'acide éthanóique est pratiquée sur un volume V constant de 250 mL de mélange, selon l'équation bilan suivante



Dans le tableau de résultats, n est la quantité de matière (en mole) d'éthanoate de propyle présente, à la date t , dans le mélange.

Temps (h)	0	1	5	10	15	20	30	40	50
n (mol)		0,11	0,31	0,40	~ 0,46	~ 0,51	0,57	0,62	~ 0,65

Quelle est la vitesse moyenne v_m de formation de l'éthanoate de propyle en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, entre les dates $t = 5$ h et $t_2 = 30$ h ?

- $v_m = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
- $v_m = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
- $v_m = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
- $v_m = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
- $v_m = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Exercice 13 : Action de l'acide chlorhydrique sur le calcaire

On suit l'évolution de la réaction de décomposition du carbonate de calcium dans une solution d'acide chlorhydrique en mesurant le volume de CO_2 dégagé. Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant

T(s)	0	20	40	60	80
V_{CO_2} (mL)	0	2,30	4,60	5,75	6,80

On donne le volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- La vitesse de formation de CO_2 est égale à la vitesse de disparition du carbonate de calcium.
- La vitesse moyenne de formation de CO_2 en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, entre deux instants t_1 , et t_2 , est donnée par le rapport

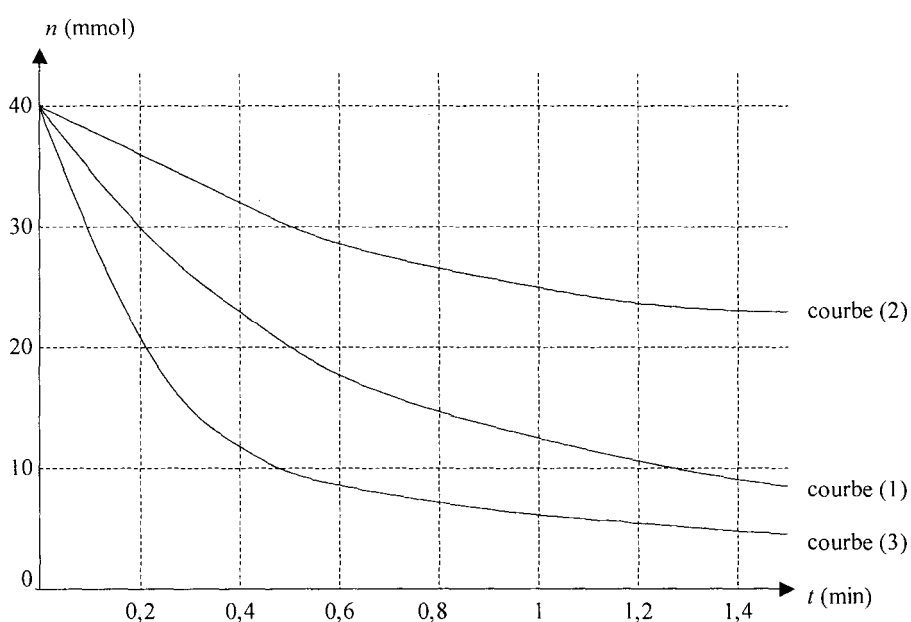
$$\frac{V_{\text{CO}_2}(t_2) - V_{\text{CO}_2}(t_1)}{t_2 - t_1}$$

- La vitesse moyenne de formation entre $t_1 = 40$ s et $t_2 = 60$ s est de $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$,
- La vitesse instantanée à $t_1 = 40$ s est inférieure à $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$

Exercice 14 : Oxydation du dioxyde de soufre

On étudie la réaction du dioxyde de soufre sur le dioxygène qui donne du trioxyde de soufre. Les conditions expérimentales sont telles que cette réaction peut être considérée comme quantitative.

Les courbes donnant les variations de quantités de matière en fonction du temps sont représentées ci-dessous.



Les quantités initiales n de SO_2 et de O_2 sont égales.

La courbe (1) correspond à l'évolution au cours du temps de la quantité de matière du dioxyde de soufre.

- Cette réaction est une oxydoréduction.
- Le mélange initial est réalisé dans les proportions stoechiométriques des deux réactifs.
- La courbe (3) représente l'évolution au cours du temps de la quantité de matière du dioxygène.
- Entre la date $t = 0$ et la date t , temps de demi réaction, la vitesse moyenne de disparition du dioxyde de soufre est $0,04 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Exercice 15 : Catalyse

Une catalyse est dite homogène, si

- Le catalyseur est introduit en même temps que les réactifs.
- Le catalyseur est un corps pur.
- Le catalyseur ne subit aucune transformation au cours de la réaction chimique.
- Le catalyseur augmente la vitesse de la réaction.
- Le catalyseur et le milieu réactionnel sont dans le même état physique.

Exercice 16 : Temps de demi réaction

A propos de cinétique chimique, le temps de demi réaction $t_{1/2}$ est :

- la moitié de la durée nécessaire pour consommer tout le réactif limitant initialement présent ;
- la moitié de la durée nécessaire pour former tout le produit initialement absent ;
- la durée nécessaire au bout de laquelle les quantités de produits et de réactifs sont égales ;
- la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent.

Exercice 17 : Catalyseur

- Un catalyseur est un réactif rapide ;
- Un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans le bilan ;
- Un catalyseur diminue la taille des réactifs sans prendre part à la réaction ;
- Un catalyseur est toujours un métal.

Exercice 18 : Autocatalyse

Une autocatalyse est

- une réaction catalysée par l'un de ses réactifs ;
- une réaction catalysée par l'un de ses produits ;
- une réaction où l'on doit introduire un catalyseur particulier ;
- une réaction qui n'est pas catalysée.