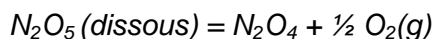


CINETIQUE

Exercice 1. (d'après Bac Lille, 1988)

L'étude cinétique de la réaction de décomposition du pentoxyde de diazote N_2O_5 en solution dans le tétrachlorométhane :



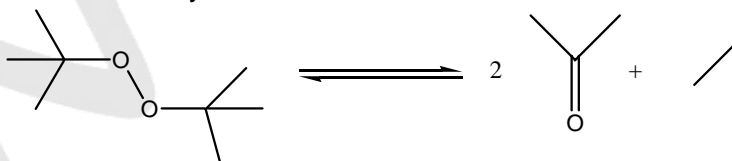
montre que cette réaction est d'ordre 1. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ vaut 20 mn à la température de l'expérience. On note c_0 la concentration molaire initiale du pentoxyde de diazote de la solution et c sa valeur au temps t .

1. Etablir la relation donnant la concentration molaire initiale du pentoxyde de diazote de la solution et c sa valeur au temps t .
2. Définir le temps de demi-réaction et établir la relation qui le lie à la constante de vitesse k .
3. On travaille sur 250 mL de la solution de concentration initiale $c_0 = 1,60 \text{ mol.L}^{-1}$
 - a. Calculer la vitesse initiale v_0 de la réaction
 - b. Calculer le volume V de dioxygène formé au bout de 1h30.

Données : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

Exercice 2 (Bac 1997)

La réaction de décomposition thermique en phase gazeuse dans une enceinte de volume V constant du peroxyde de ditertiobutyle conduit à la réaction suivante :



que l'on notera $B = 2A + E$

A $147 \text{ }^\circ\text{C}$, la mesure de la pression totale P du mélange conduit, à différentes dates, aux résultats suivants :

Temps (min)	0	2	6	14	22	30	38
pression totale P (bar)	?	0,250	0,265	0,295	0,323	0,349	0,373

La pression initiale ($t = 0 \text{ min}$) n'est pas mesurable directement avec une précision suffisante.

Lorsque la réaction est terminée (B a disparu), la mesure de la pression conduit à une valeur constante $P_f = 0,718 \text{ bar}$.

On appelle a la quantité (mol) de peroxyde de ditertiobutyle initial et x la quantité d'éthane formé à la date t .

1. Exprimer les quantités de matière des différents constituants à la date t , en fonction de a et x .
2. Montrer que la pression initiale P_0 est égale à $3P_f$. Calculer P_0 .
3. Donner la relation entre la vitesse de réaction et la concentration de B , pour une réaction du premier ordre par rapport à B , de constante de vitesse k .
4. On montre que, pour les pressions, cela se traduit par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{2P_0}{3P_0 - P}\right) = kt$$

A l'aide d'une représentation graphique, vérifier que la cinétique est bien d'ordre 1.

Échelles : 1 cm pour 2 minutes, 1 cm pour 0,02 unité de \ln .

5. Déterminer graphiquement la valeur de la constante de vitesse, en précisant l'unité.

Exercice 3

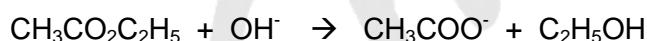
1. Soit l'équation bilan de la réaction réversible d'estérification en phase liquide homogène :



On fait agir, à 298 K, 1,00 mol d'acide éthanóique et 1,00 mol d'éthanol ; à l'équilibre il s'est formé 0,666 mol d'eau.

- 1.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_c relative aux concentrations molaires.
- 1.2. Calculer K_c .
2. A la même température, on introduit maintenant: 1,00 mol d'éthanol, 3,00 mol d'acide éthanóique, 2,00 mol d'eau
 - 2.1. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
 - 2.2. Est-il important de préciser que l'on est à la même température qu'en 1 ? Commenter.

3. L'ester peut être saponifié selon la réaction:



On part des conditions initiales (date: $t = 0$): $C_0 = [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction est du 1^{er} ordre par rapport à l'ester et du 1^{er} ordre par rapport à l'ion hydroxyde. Son ordre global est donc 2.

- 3.1. Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration C en ion hydroxyde à une date t .
- 3.2. Exprimer la vitesse pour cette réaction en fonction des concentrations en ester et en ion hydroxyde et à cette même date.
- 3.3. En déduire la relation littérale liant C et t pour une réaction du 2^{ème} ordre.
4. A la date $t_1 = 15 \text{ min}$, on dose les ions hydroxyde restant en solution ; on utilise une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; il faut verser 14,9 mL de la solution acide pour doser 100 mL de mélange.
 - 4.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage et calculer la concentration C_1 en ion hydroxyde à l'instant t_1 .
 - 4.2. Calculer la constante de vitesse. Préciser son unité.
 - 4.3. Calculer le temps de demi-réaction.
 - 4.4. Quelle sera la concentration en ion hydroxyde à la date $t_2 = 30 \text{ min}$?

Exercice 4 : Réaction de complexation

On se propose d'étudier la réaction de complexation des ions chrome (III) par l'EDTA, en solution aqueuse maintenue à $\text{pH} = 5,1$.

Données (à 25 °C) :

L'EDTA est introduit sous forme de sel disodique $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ qui se dissocie totalement en ions Na^+ et H_2Y^{2-} en solution.

pK_a de l'EDTA, H_4Y , en solution aqueuse :

$\text{pK}_{a1} (\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0$; $\text{pK}_{a2} (\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7$; $\text{pK}_{a3} (\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6,2$; $\text{pK}_{a4} (\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10,3$

Constante de dissociation de l'ion complexe $[\text{CrY}]$: $K_d = 1,0 \cdot 10^{-23}$

1. Étude des équilibres acido-basiques.

1.1. Sur une échelle de pH , indiquer les domaines de prédominance des espèces acido-basiques de l'EDTA en fonction du pH . Préciser l'espèce prédominante à $\text{pH} = 5,1$.

1.2. Donner les expressions des constantes K_{a3} et K_{a4} .

1.3. Exprimer la concentration $[Y^{4-}]$ en solution en fonction des constantes d'acidité K_{a3} , K_{a4} , de la concentration en H_3O^+ et de la concentration $[H_2Y^{2-}]$.

1.4. En admettant que la concentration $[H_2Y^{2-}]$ est constante, égale à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la valeur numérique de la concentration $[Y^{4-}]$ en solution à $\text{pH} = 5,1$.

2. Étude de la réaction de complexation.

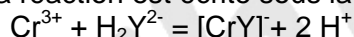
Dans la solution contenant l'ion H_2Y^{2-} à la concentration de $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, maintenue à $\text{pH} = 5,1$, on introduit des ions Cr^{3+} à raison de $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On admettra que la concentration $[Y^{4-}]$ reste constante, égale à $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, tout au long de la réaction de complexation.

2.1. Donner l'expression de la constante de dissociation du complexe $[CrY]^-$.

2.2. Montrer que la réaction de complexation est pratiquement totale, en calculant la concentration des ions Cr^{3+} à l'équilibre.

3. Étude cinétique de la réaction de complexation.

Dans cette question, l'équation de la réaction est écrite sous la forme :



La réaction est totale ; elle est d'ordre partiel 1 par rapport aux ions Cr^{3+} et d'ordre partiel 1 par rapport à H_2Y^{2-} . La constante de vitesse est notée k .

La solution contient initialement $C_0 = [Cr^{3+}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Cr^{3+} et $[H_2Y^{2-}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions H_2Y^{2-} .

On suit le déroulement de la réaction, à température, volume et pH constants, de façon à déterminer la concentration en ions Cr^{3+} non complexés (notée C) en fonction du temps écoulé t :

t (min)	0	10	20	30	40	60	90	120
C (mol.L ⁻¹)	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$

3.1. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de k , constante de vitesse, et des concentrations $[H_2Y^{2-}]$ et $[Cr^{3+}]$.

3.2. Montrer que la concentration $[H_2Y^{2-}]$ peut être considérée comme constante.

Donner alors une expression simplifiée de la vitesse de réaction, en introduisant une constante k' égale à $k \times [H_2Y^{2-}]_0$.

3.3. Vérifier que la loi cinétique est alors du type: $\ln(C_0/C) = k't$ par une méthode graphique.

3.4. Donner la valeur de k' . Préciser son unité.