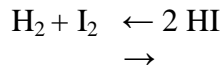


EXERCICE N°1(bac S₁)

On se propose d'étudier la réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène



Pour ce faire, quatre ballons de 1L contenant respectivement $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de diiode et $5 \cdot 10^{-3}$ mole de dihydrogène sont maintenues à 350°C dans une étuve. A différents instants, les ballons sont retirés puis refroidis aussitôt ; on dose alors le diiode restant dans chaque ballon par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon.

1.1- Pourquoi utilise-t-on dans ce dosage de l'empois d'amidon ? (0,25 point)

1.2- Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Ballon	n°1	n°2	n°3	n°4
t (min)	50	100	150	200
Volume de solution de Thiosulfate versé (V) (mL)	16,6	13,7	11,4	9,4
Nombre de mole(s) d'Iodure d'hydrogène formé : (n) mol				

1.2.1- Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate.

On donne : $\text{I}_2 / \text{I}^- E^\circ = 0,53 \text{ V}$; $\text{S}_4\text{O}_2^{6-} / \text{S}_2\text{O}_2^{3-} E^\circ = 0,08 \text{ V}$ (0,25 point)

1.2.2- Exprimer le nombre de mole d'iodure d'hydrogène en fonction de la concentration C et du volume V de la solution de thiosulfate versée. Compléter le tableau précédent. (0,75 point)

1.3-

1.3.1 - Tracer la courbe donnant les variations du nombre de mole d'iodure d'hydrogène formé en fonction du temps. On donne 2,5 cm pour 50 min et 2 cm pour 10^{-3} mol.

1.3.2 - Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'iodure d'hydrogène (0,5 point)

a) A la date $t = 100 \text{ min}$

b) Au temps de demi réaction : $t_{1/2}$ (0,25 point)

c) Comparer les valeurs trouvées. Interpréter.

EXERCICE N°2(bac S₂)

1.1 - A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. (0,5 point)

1.2 - Préciser les caractères de cette réaction. (0,5 point)

1.3 - Pour réaliser l'étude cinétique de ce type de réaction on part d'éthanol et d'acide méthanoïque de même concentration : $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$

. On en mélange des volumes égaux et l'on fait deux parts égales A et B :

- à A on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- à B on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

A différentes dates (t) on détermine la concentration de l'ester formé. Les courbes (1) et (2) représentent,

en fonction du temps, les variations de la concentration de l'ester formé respectivement pour A et B.

a) - Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$. (01 point)

On expliquera la méthode utilisée. Il n'est pas demandé de rendre les courbes 1 et 2.

b) - Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique. (0,5 point)

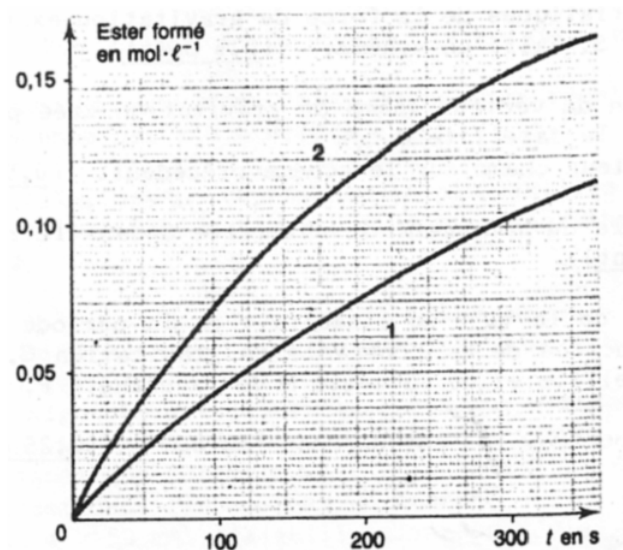
c) - Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1}

de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la

date t = 300 s pour chaque cas. (01 point)

d) - Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse. (0,5 point)

NB : Le volume de l'acide sulfurique ajouté est négligeable par rapport à celui des échantillons A et B.



EXERCICE N°3 (bac S₁)

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Le pentoxyde de diazote N₂O₅ se décompose selon la réaction :



Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue à 300 K, on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression P = 0,732 bar et on déclenche le chronomètre. On relève les valeurs de la pression du mélange gazeux P_t au cours du temps.

t (s)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
P _t (bar)	0,746	0,756	0,766	0,783	0,797	0,807	0,814	0,820	0,822	0,825
[NO ₂] (mol.L ⁻¹)										

1. 1 On note n la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t.

1.1.1- Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O₂ et de dioxyde d'azote NO₂ apparues au même instant. (0,5 point)

1.1.2- En déduire, en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur. (0,5 point)

1.2 – Le mélange est assimilé à un gaz parfait . On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

1.2.1- Exprimer alors n en fonction de P_t et P₀ et n₀ quantité de matière initiale en pentoxyde de diazote. (01,5 point)

1.2.2 - Compléter le tableau. (0,5 point)

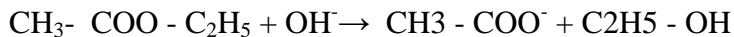
1.2.3 – La courbe n°1 donne les variations de [NO₂] en fonction du temps.

a) Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant t = 2 min 30 s (0,25 point)

b) Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au delà de la date t = 240 s . (0,25 point)

EXERCICE N°4

On considère l'équation-bilan de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle :



A l'instant de date $t = 0$, le mélange réactionnel contient $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

de chacun des réactifs. Il est maintenu à 30°C , et des prises d'essai de $V_B = 10 \text{ mL}$ sont effectuées de temps en temps et les ions OH^- restants, de concentration molaire volumique C_B sont dosés et neutralisés quantitativement par un volume x (en mL) d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 10 \text{ mol.L}^{-1}$

1.1 - Montrer que la concentration molaire volumique de l'éthanol peut s'exprimer par la relation

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10^{-3} (50 - x) \quad (\text{en mol.L}^{-1}) \quad (0,75 \text{ point})$$

Avec x en mL

1.2- Compléter le tableau ci-dessous et tracer la courbe donnant $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ en fonction du temps.

Echelle : 1 cm \leftrightarrow 10 minutes en abscisses.

1 cm \leftrightarrow $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées. (01 point)

t (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
x (mL)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)								

1.3 - A quel instant de date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ? (0,25 point)

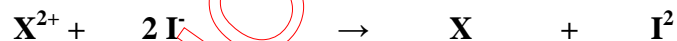
1.4 - Calculer le temps de demi-réaction. (0,25 point)

1.5 - Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9 min et 15 min. (0,25 point)

1.6 - On reprend la même étude à 50°C . Les valeurs du volume x mesurées pour les mêmes valeurs de date t seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à 30°C . Justifier la réponse. (0,5 point)

EXERCICE N°5 (bac S₁)

On étudie l'évolution dans le temps de la transformation, en solution aqueuse, des ions iodure I^- en diiode I_2 par l'action d'un réactif approprié. La réaction peut être représentée par l'équation :



Cette réaction est lente mais totale.

Pour étudier la cinétique de la réaction on mélange les deux réactifs dans les proportions stœchiométriques à la date $t = 0$. Un dispositif approprié permet de déterminer, au fur et à mesure, la concentration molaire volumique du diiode et de modéliser la loi de variation de cette concentration en fonction du temps.

2.1 Montrer que cette transformation correspond à une réaction d'oxydoréduction et préciser couples oxydant-réducteur mis en jeu. (0,50 point)

2.2 Pendant les 210 premières minutes, la concentration molaire volumique de diiode $[\text{I}_2] = C$ varie en fonction du temps suivant la loi :

$$C = 5 \cdot 10^{-3} \left(1 - e^{-\frac{t}{2}} \right), \quad \text{avec } C \text{ en } \underline{\text{mol.L}^{-1}} \text{ et } t \text{ en } \underline{\text{heure}}.$$

2.2.1 Compléter le tableau suivant et tracer la courbe $C = f(t)$ dans l'intervalle considéré. (01 point.)

t (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
C(mol. L ⁻¹)								

2.2.2 Déterminer, à l'aide du graphe, la vitesse v de formation du diiode à la date $t = 100 \text{ min}$.

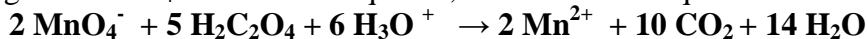
(0,50 point)

2.2.3 Etablir l'expression de la vitesse v de formation du diiode en fonction du temps dans l'intervalle $[0 ; 210 \text{ min}]$. Quelle valeur de v à la date $t = 100 \text{ min}$ obtient-on par le calcul ? (0,50point)

2.3 Montrer, à partir de l'expression précédente, que la vitesse de formation du diiode est une fonction décroissante du temps durant cette expérience. Pourquoi en est-il ainsi ? (0,50 point)

EXERCICE N°6 (bac S₁)

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide éthanedioïque $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et les ions permanganate MnO_4^- en solution aqueuse, réaction dont l'équation-bilan s'écrit :



Pour cela on procède comme suit :

- On verse 10 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire $C_r = 4.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

dans un bécher, on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. Soit S la solution ainsi obtenue.

- A une date prise comme instant initial $t = 0$, on introduit dans cette solution S, à l'aide d'une pipette, 1 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_o = 2.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et on mesure la durée Δt_1 nécessaire à la décoloration de la solution.

- Aussitôt après la décoloration de la solution, on introduit à nouveau 1mL de la solution de permanganate de potassium ; on mesure la durée Δt_2 nécessaire à une nouvelle décoloration de la solution et ainsi de suite. On obtient les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Durées	Δt_1	Δt_2	Δt_3	Δt_4	Δt_5	Δt_6	Δt_7
En seconde	110	40	22	16	14	18	48	...

2.1 Evaluer la concentration molaire C_r' de la solution S. (0,25 point)

2.2 Calculer la quantité de matière d'ions permanganate MnO_4^- contenue dans un volume de 1 mL de la solution de permanganate de potassium. (0,25 point)

2.3 Evaluer le volume maximal de la solution de permanganate de potassium qu'il faut utiliser pour oxyder entièrement l'acide oxalique présent dans la solution S; quel est alors le nombre maximal de prélèvements de la solution de permanganate à effectuer ? (0,5 point)

2.4 A partir des mesures précédentes on a pu dresser le tableau donnant la quantité de matière d'ions manganèse $n(\text{Mn}^{2+})$ formés à chaque date t :

$n(\text{Mn}^{2+})$ en 10^{-5} mol	0	2	4	6	8	10	12	14	..
t (s)	0	110	150	172	188	202	220	268	..

2.4.1,Expliciter les calculs qui ont permis de dresser ce tableau à partir des mesures effectuées (les questions suivantes sont indépendantes de celle-ci). (0,5point)

2.4.2 Tracer la courbe $n(\text{Mn}^{2+}) = f(t)$ représentant la variation du nombre de moles d'ions Mn^{2+} formé en fonction du temps. (0,75 point)

On prendra comme échelle : en abscisse 1cm pour 20 s et en ordonnée 1 cm pour 10^{-5} mol .

2.4.3 Définir la vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} (0,25 point)

2.3.4 Déduire du graphique la vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} à chacune des dates suivantes : 50s ; 150s ; 180s ; 200s ; 240s.

Comment évolue la vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} au cours du temps ?

Interpréter qualitativement les variations de cette vitesse. (0,5 point)

AU TRAVAIL !