

Exercice 1 :

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume $V = 200$ mL. Avec cette solution on remplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à 37°C .

Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$.

A des dates données, on dose les ions manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$[\text{Mn}^{2+}](10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

1. Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.
2. Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps.
Echelle : 1 cm \rightarrow 2 min et 1 cm \rightarrow $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min.
4. Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation des ions manganèse et de disparition des ions fer (II). En déduire les vitesses de disparition des ions fer (II) aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min.
5. Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré.

A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ?

On donne : masse molaire atomique : $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 2

Une solution aqueuse contient à la date $t = 0$ de l'éthanoate de méthyle de concentration molaire 10^{-2} mol/L et de l'hydroxyde de sodium de concentration molaire 10^{-2} mol/L . La réaction de saponification se fait suivant le schéma: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{OH}$. Elle est totale et lente. Pour en étudier la cinétique, on détermine les concentrations molaires des ions hydroxydes à certaines dates en dosant des prélèvements effectués sur la solution.

t(min)	3	5	7	10	15	21	25
$[\text{OH}^-](10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-](10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$							

1. Recopier et compléter le tableau.
2. Tracer la courbe donnant la concentration molaire des ions éthanoate en fonction du temps.
3. En déduire la vitesse de formation des ions éthanoate aux dates: $t_1 = 6$ min, $t_2 = 12$ min et $t_3 = 18$ min.
4. Justifier qualitativement l'évolution de la vitesse.

Exercice 3

On donne les potentiels standards des deux couples redox suivants: $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$

1. Ecrire le bilan de la réaction naturelle entre les deux couples.
2. On réalise en présence d'ions Fe^{2+} une telle décomposition. L'expérience est réalisée à température constante. On considère que le volume V de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène reste constant et que le volume molaire d'un gaz est $V_m = 24 \text{ L/mol}$. On utilise $V = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxyde d'hydrogène de concentration molaire volumique C . On ajoute quelques gouttes du catalyseur et on note à divers instants le volume V_{O_2} du gaz dioxygène dégagé. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

t(min)	0	5	10	15	20	30
$V_{\text{O}_2} \text{ (mL)}$	0	1,56	2,74	3,65	4,42	5,56
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} \text{ en mol/L}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$					

- 2.1. Montrer que la concentration volumique du peroxyde d'hydrogène restant en solution est de la forme :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = C - 2 \frac{V_{\text{O}_2}}{V V_m}$$

- 2.2. Tracer la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = f(t)$. Donner la définition de la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène et la calculer en $(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$ à la date $t_{15} = 15$ min

- 2.3. Déterminer le temps de demi-réaction.

Exercice 4

En présence de catalyseurs appropriés, on effectue une étude cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), à une température T. A l'instant $t = 0$, on verse dans un ballon contenant des catalyseurs $V = 2 \text{ L}$ d'eau oxygénée de concentration molaire volumique $C = 0,5 \text{ mol/L}$.

A pression constante, on mesure le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé à différents temps. A chacun de ces instants le nombre de moles de H_2O_2 qui a disparu est x . Sa concentration molaire résiduelle étant C_R .

1. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire étant 24 L/mol , exprimer x en fonction de V_{O_2} et C_R en fonction de x .
2. Compléter le tableau de mesure ci-dessous et tracer la courbe représentative de C_R en fonction du temps t .

t(min)	30	60	120	180	240	300	360	420	480	600
V_{O_2} (L)	2,5	4,53	7,37	9,16	10,3	11	11,4	11,6	11,8	11,9
x(mol)										

3. Déterminer graphiquement, la vitesse de disparition $v_{H_2O_2}$ de H_2O_2 à l'instant $t = 300 \text{ min}$.
4. Etablir la relation entre $v_{H_2O_2}$ (vitesse de disparition de H_2O_2) et v_{O_2} (vitesse de formation de O_2).

Exercice 5

1. A l'aide de formules générales écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.
2. Préciser les caractères de cette réaction.
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 $0,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

- à B on ajoute $0,5 \text{ mL}$ 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.

3.1. Pour chaque cas envisagé déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date $t = 200 \text{ s}$. On expliquera la méthode utilisée.

3.2. Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique.

3.3. Déterminer les concentrations, en mol.L^{-1} de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas.

3.4. Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse.

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

