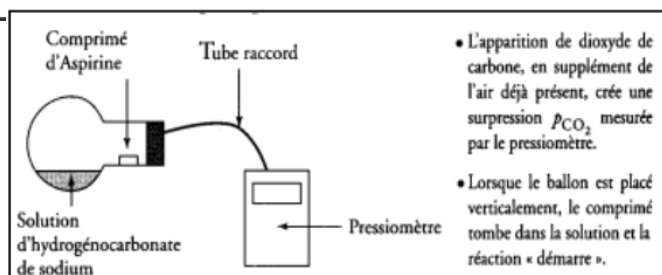


Suivi d'une transformation chimique

Exercice 1 : comprimé d'aspirine

Un comprimé d'aspirine effervescent est mis dans un verre d'eau. Entre l'aspirine, principe actif du médicament, et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , se produit une réaction dont l'équation est : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Dans tout l'exercice, elle sera considérée comme totale.



1. On envisage de reproduire la réaction précédente au laboratoire en mettant en contact un comprimé d'aspirine 500 non effervescent, qui contient donc 500mg de principe actif et une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Le dispositif expérimental d'étude est schématisé ci-contre. Le dioxyde de carbone produit sera considéré comme un gaz parfait.

- Le volume total de l'enceinte est : $V = 310\text{mL}$ et la température de l'expérience est : $\theta = 26,0^\circ\text{C}$.
- La constante des gaz parfaits est : $R = 8,31\text{SI}$.
- $M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = 180\text{g/mol}$

La solution d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$) introduite dans le ballon a un volume $V_1 = 10\text{mL}$ et une concentration molaire en soluté apporté : $C_1 = 0,500\text{mol.L}^{-1}$.

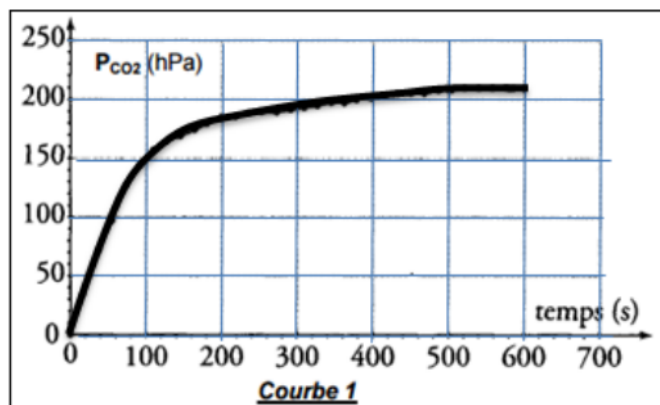
Vérifier que la solution introduite permet la consommation totale de l'aspirine contenue dans un comprimé.

2. La réaction est suivie par une méthode physique : mesure de la pression à l'intérieur d'une enceinte étanche.

Le suivi expérimental de la surpression P_{CO_2} , provoquée par l'apparition du dioxyde de carbone dans l'enceinte étanche, donne lieu à la Courbe 1 ci-contre. Montrer que l'on a sensiblement la relation numérique suivante donnant la quantité de matière de dioxyde de carbone formé :

$$n_{\text{CO}_2} = 1,21 \cdot 10^{-7} \cdot P_{\text{CO}_2}.$$

Préciser les unités intervenant dans cette formulation.



3. Construire le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.

4. Exprimer la vitesse instantanée de la réaction en : $\frac{dP_{\text{CO}_2}}{dt}$

5. Déterminer une valeur numérique de cette vitesse à l'instant $t = 0\text{s}$.

6. Établir la relation entre la quantité de dioxyde de carbone formée, $n(\text{CO}_2)$, et la quantité d'aspirine consommée, n_{asp}

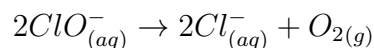
7. Calculer la masse d'aspirine contenue dans le comprimé.

8. Comparer à la valeur indiquée par le fabricant en calculant un pourcentage d'écart. Conclure.

9. On refait la même expérience mais à température $T = 40^\circ\text{C}$, tracer, en justifiant, sur la même courbe précédente, l'allure de la courbe obtenue dans ce cas.

Exercice 2 :L'eau de Javel

L'eau de Javel se décompose lentement selon la réaction d'oxydoréduction suivante :

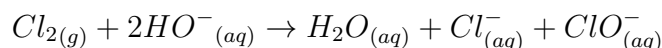


On utilise de l'eau de Javel achetée en berlingot de degré chlorométrique 48°. On dilue la solution commerciale afin d'obtenir une solution S_1 cinq fois moins concentrée. Pour étudier la cinétique de cette réaction de décomposition catalysée, on utilise un volume $V_1 = 100\text{mL}$ de la solution S_1 .

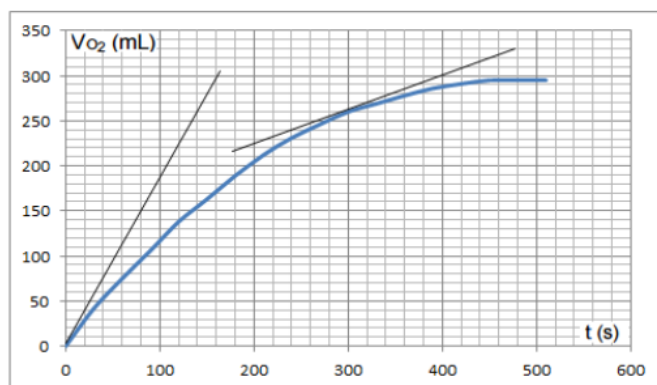
On déclenche le chronomètre à l'instant où l'on met le catalyseur dans la solution. Pour suivre l'évolution de la réaction, on mesure à température et pression constantes le volume de dioxygène dégagé au cours du temps. Dans le graphe ci-contre, le volume de dioxygène dégagé $V(O_2)$ est déterminé à la température de 20°C et sous la pression de 1013 hPa.

1. Faire un schéma de l'expérience qui permet de suivre l'évolution de cette transformation
2. Dresser le tableau d'avancement de cette transformation.
3. Déterminer la valeur de l'avancement maximal x_{max} et déduire la quantité de matière initiale de ClO^- dans la solution (S_1).
4. Calculer la concentration initiale C_1 de (S_1) puis déduire la concentration C_0 de (S_0).
5. Vieillescence de l'eau de Javel.

Le degré chlorométrique correspond au volume de dichlore gazeux en L, mesuré à 0° C et sous 105 Pa nécessaire à la préparation d'un litre d'eau de Javel suivant une transformation totale modélisée par l'équation suivante :



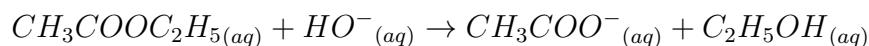
- 5.1. Calculer le degré chlorométrique de l'eau de Javel utilisée pour l'expérience, en remarquant qu'au bout de 450s, tous les ions hypochlorites ont été consommés.
- 5.2. Comparer cette valeur à celle qui est fournie par le fabricant et conclure.
6. La vitesse de la réaction
 - 6.1. Ecrire l'expression de la vitesse volumique à un instant t, en fonction de $\frac{dV(O_2)}{dt}$
 - 6.2. Déterminer la vitesse de la réaction à $t = 0\text{s}$ et $t = 300\text{s}$, Comment évolue la vitesse volumique au cours du temps ? donner une explication.
7. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et donner sa valeur.



Exercice 3 : La cinétique de l'hydrolyse basique (saponification)

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse basique (saponification) d'un ester (E) de formule, $CH_3COOC_2H_5$ suivi par conductimétrie.

On mélange rapidement dans un bécher une quantité $n_1 = 0,010 \text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) et une quantité n_2 de l'ester en excès, à $25^\circ C$. Une réaction lente d'équation :



Se déroule dans le bécher. Cette réaction d'hydrolyse de l'ester est considérée comme une transformation chimique totale.

On note V le volume total du mélange réactionnel.

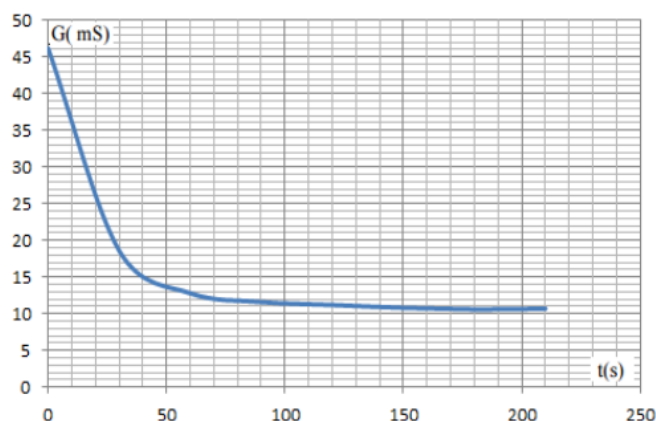
Données :

- On appelle constante de cellule le rapport de la conductance G et de la conductivité de la solution σ . On peut donc écrire la relation

$$G = k \cdot \sigma$$

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions $25^\circ C$ en $S.m^2.mol^{-1}$:

$$\lambda(Na^+) = 5,01.10^{-2} ; \quad \lambda(HO^-) = 1,99.10^{-2} ; \\ \lambda(CH_3COO^-) = 4,09.10^{-3}$$



1- Étude de la conductance G : À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductance G du mélange réactionnel au cours du temps (Figure ci-contre).

1.1. Expliquer la diminution de la conductance mesurée au cours de la transformation chimique.

1.2 Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique.

1.3. Donner l'expression de la conductance initiale G_0 (à $t = 0$) en fonction de k, n_1 , V et des conductivités molaires ioniques.

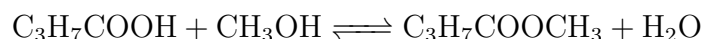
1.4. Donner l'expression de la conductance G, à chaque date t, en fonction de x, k, n_1 , V et des conductivités molaires ioniques, où x est l'avancement de la réaction à la date t.

1.5. Donner l'expression de la conductance G_f au bout d'un temps très long.

1.6 Établir la relation suivante : $x = n_1 \cdot \frac{G_t - G_0}{G_f - G_0}$ et Déterminer $t_{1/2}$ le temps demi-réaction.

Exercice 4 : l'évolution de la réaction de l'acide butanoïque avec le méthanol

De la réaction de l'acide butanoïque avec le méthanol résulte un composé organique E et de l'eau. Cette réaction est modélisée par l'équation suivante.



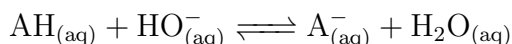
1. On verse dans un ballon se trouvant dans un bain d'eau glacée :

- $n_1 = 0,1 \text{ mol}$ d'acide butanoïque ;
- $n_2 = 0,1 \text{ mol}$ de méthanol ;
- Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ;
- Quelques gouttes de phénolphtaléine.
- On obtient ainsi un mélange de volume $V = 400 \text{ mL}$.

Quel est l'intérêt de l'utilisation de l'eau glacée et le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction ?

2. Pour suivre l'évolution de cette réaction, on répartit le mélange sur 10 tubes à essai, qu'on ferme et on place dans un bain marie de température maintenue constante (100°C), et on déclenche un chronomètre au même instant choisi comme origine des dates $t = 0$.

Pour déterminer l'avancement de la réaction, on sort du bain marie, les tubes à essai l'un après l'autre, on verse le contenu dans un bécher contenant de l'eau glacée, et on neutralise l'acide restant dans chaque tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 1\text{mol.L}^{-1}$. La réaction modélisant ce dosage s'écrit comme suit:



Montrer que l'expression de l'avancement x de la réaction d'estérification à un instant t s'écrit :

$$x(\text{mol}) = 0,1 - (10.C.V_{BE})$$

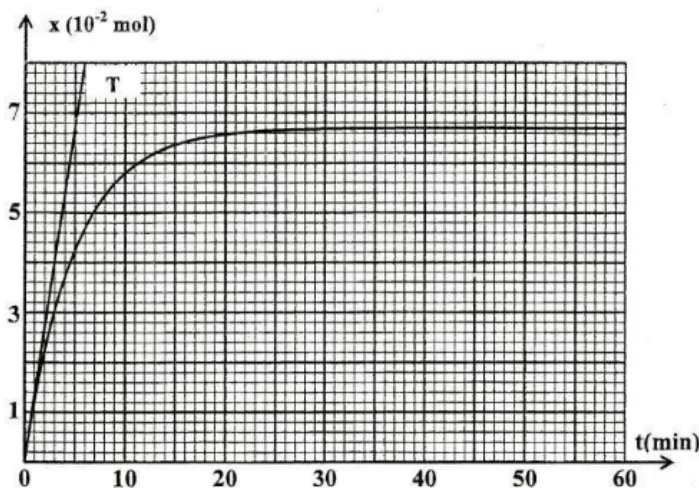
Où V_{BE} désigne le volume d'hydroxyde de sodium ajouté pour atteindre l'équivalence dans chaque tube.

2.1. Les résultats expérimentaux de ce dosage ont permis de tracer la courbe représentative de l'avancement x de la réaction d'estérification en fonction du temps. La droite (T) représente la tangente à la courbe à l'instant $t = 0$.

A l'aide de ce graphe, déterminer :

2.1.a La vitesse volumique de la réaction aux instant $t_0 = 0$ et $t_1 = 50\text{min}$.

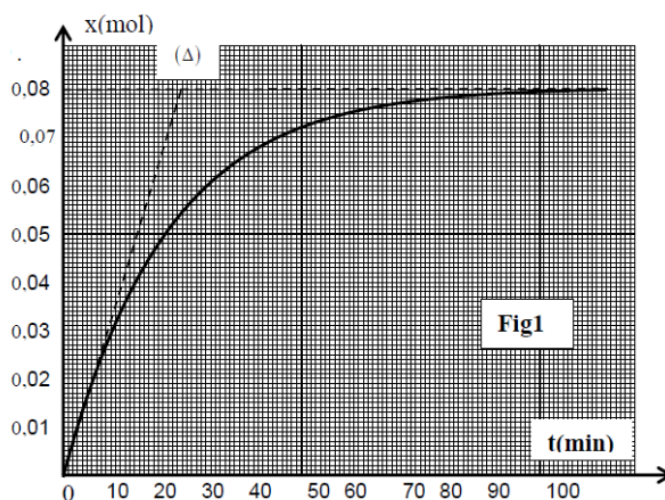
2.1.b Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



Exercice 5 : Suivi temporel d'une transformation chimique

On mélange dans un erlenmeyer un volume $V_A = 11\text{mL}$ de l'acide (A) et $0,12\text{ mol}$ de l'alcool (B). On ajoute au mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques pierres ponce. Après chauffage, il se forme un composé (E). Le graphe $x = f(t)$ donne l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps t , (fig1). La droite (Δ) représente la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'instant $t = 0$.

1. Déterminer l'avancement final de la réaction,
2. Donner la définition du temps de demi-réaction et déterminer sa valeur
3. Calculer graphiquement la valeur de la vitesse volumique $v(0)$ à l'instant $t = 0$

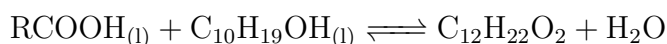


Exercice 6 : Suivi temporel d'une transformation chimique

On prépare, à l'instant $t_0 = 0$, huit (08) tubes à essais numérotés de 1 à 8 et on introduit dans chacun d'eux $n_1 = 0,10 \text{ mol}$ d'acide carboxylique (A), $n_2 = 0,10 \text{ mol}$ de menthol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On trempe, en même temps, les huit (08) tubes dans un bain marie à la température constante 70°C et on déclenche le chronomètre.

Le dosage d'acide restant dans chaque tube, à intervalles de temps réguliers, permet de déterminer la quantité de matière d'ester formé. On modélise la réaction d'estérification entre l'acide carboxylique (A) et le menthol par l'équation chimique suivante :

**1- Dosage de l'acide carboxylique (A) restant dans le tube 1**

Au premier intervalle du temps, on retire le tube 1 du bain marie et on le trempe dans de l'eau glacée puis on dose l'acide restant dans le système chimique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ de concentration molaire $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré approprié.

Le volume ajouté à l'équivalence est $V_{BE} = 68 \text{ mL}$

1.1. Écrire l'équation de la réaction, considérée comme totale, qui a eu lieu au cours du dosage.

1.2. Montrer que la quantité de matière d'acide restant dans le tube 1 est $n_A = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

1.3. Déterminer la valeur de la quantité de matière d'éthanoate de menthyle formée dans le tube 1. (On peut exploiter le tableau d'avancement de la réaction étudiée)

2. Suivi temporel de la quantité de matière d'éthanoate de menthyle synthétisé Le dosage de l'acide restant dans les autres tubes à essai a permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps.

3.1. Calculer en $(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$, la valeur de la vitesse volumique de réaction aux instants $t_1 = 12 \text{ min}$ et $t_2 = 32 \text{ min}$, sachant que le volume du système chimique est $V = 23 \text{ mL}$.

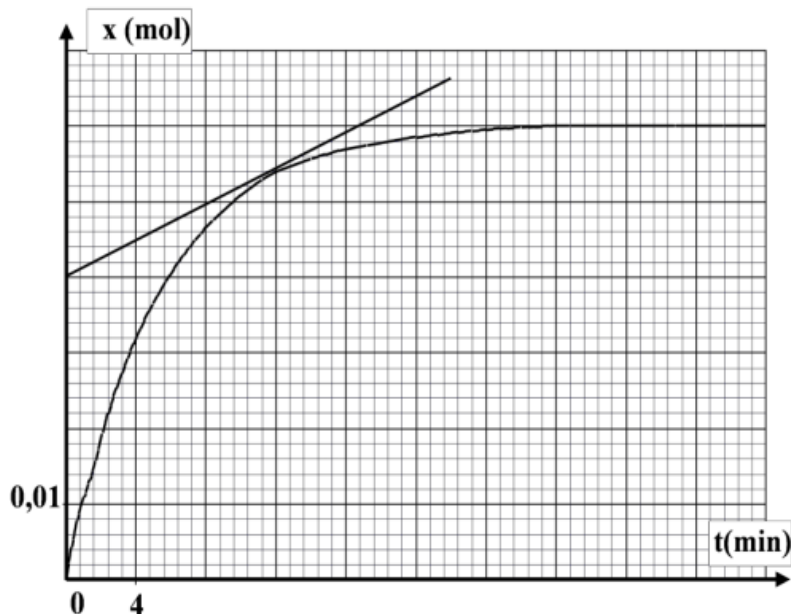
Expliquer qualitativement la variation de cette vitesse.

3.2. Citer un facteur cinétique permettant d'augmenter la vitesse volumique de réaction sans changer l'état initial du système chimique.

3.3. Déterminer graphiquement:

3.3.a. la valeur de l'avancement final x_f

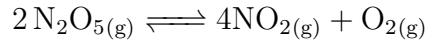
3.3.b. le temps de demi-réaction $t_{1/2}$



Exercice 7 : la cinétique de la dissociation du pentaoxyde de diazote N_2O_5 en NO_2 et O_2 .

On considère que tous les gaz sont parfaits : La constante des gaz parfaits : $R=8,31$ (SI),
On met du pentaoxyde de diazote dans une enceinte initialement vide de volume constant $V = 0,50L$ munie d'un baromètre pour mesurer la pression totale P l'intérieur de l'enceinte à une température constante $T = 318K$.

On mesure au début de la dissociation ($t = 0$) à l'intérieur de l'enceinte la pression totale; on trouve alors $P_0=4,638.10^4 Pa$. Le pentaoxyde de diazote se dissocie selon une réaction lente et totale modélisée par :



On mesure la pression P à différents instants et on représente la variation de la grandeur $\frac{P}{P_0}$ en fonction du temps, on obtient le graphe représenté dans la fig 1. La droite (Δ) représente la tangente à la courbe $\frac{P}{P_0} = f(t)$ à l'instant $t=0$. 1. Calculer la quantité de matières n_0 du pentaoxyde de diazote dans le volume V à $t=0$.

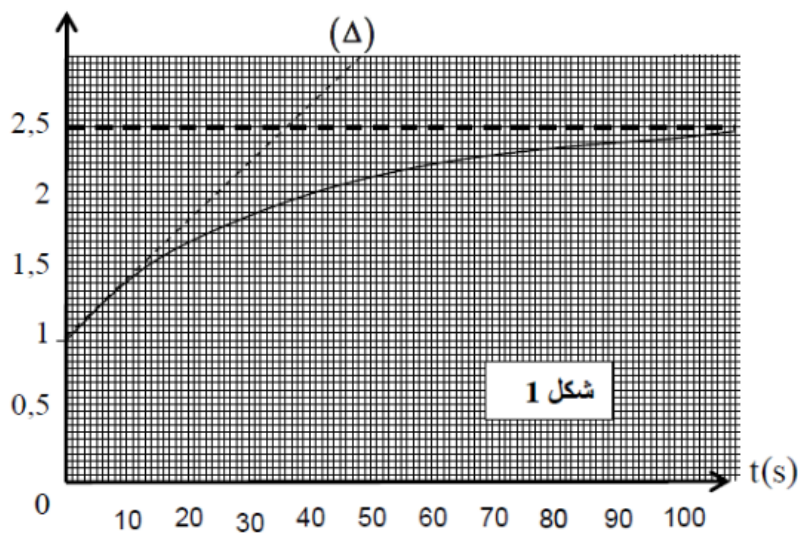
2. Calculer l'avancement x_{max} de cette réaction

3. Exprimer n_T la quantité de matière totale des gaz dans le volume V à l'instant t en fonction de n_0 et x l'avancement de la réaction à cet instant t

4. En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits ,établir la relation :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$$

5. Trouver l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de n_0 et V et la dérivée par rapport au temps de la fonction $\frac{P}{P_0} = f(t)$ Calculer sa valeur à $t = 0$

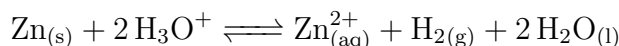


Tous les gaz sont considérés comme parfaits :

- Toutes les mesures ont été faites à $25^\circ C$;
- On rappelle la loi des gaz parfaits : $P.V = n.R.T$;
- La masse molaire atomique du zinc : $M(Zn) = 65,4g.mol^{-1}$.

Exercice 8 : la réaction du zinc avec une solution d'acide sulfurique

On modélise la réaction du zinc $Zn_{(s)}$ avec une solution d'acide sulfurique ($2H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$), par l'équation chimique suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un ballon de volume constant $V=1L$, une quantité de masse $m = 0,6g$ de poudre de Zinc $Zn_{(s)}$, et on y verse à l'instant $t_0 = 0$, un volume $V_a=75mL$ de la solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium $[H_3O^+]=0,4mol/L$.

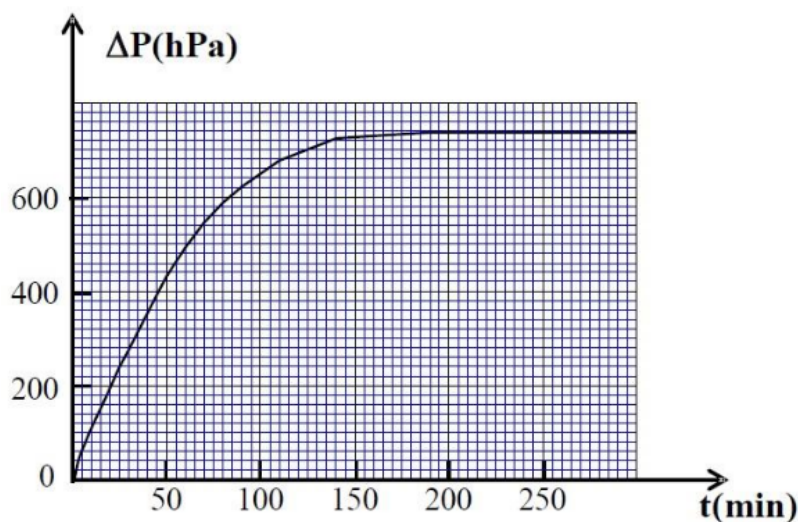
On mesure la pression P à l'intérieur du ballon, à chaque instant, à l'aide d'un capteur de pression.

1. Soient $n_i(H_3O^+)$ et $n_i(Zn)$ les quantités de matière initiales respectivement des ions oxonium et du Zn. Dresser le tableau descriptif de la réaction. et Calculer $n_i(H_3O^+)$ et $n_i(Zn)$.
2. Déterminer le réactif limitant et déduire l'avancement maximal X_{max} de la réaction.
3. Par application de la loi des gaz parfaits, et à l'aide du tableau descriptif précédent, établir l'expression de l'avancement $x(t)$ de la réaction à un instant t en fonction de R , T , V et ΔP , où $\Delta P = P - P_0$, avec P_0 la pression initiale mesurée à l'instant $t_0 = 0$ et P la pression mesurée à l'instant t .
4. Soit $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ la variation maximale de la pression et X_{max} l'avancement maximal de la réaction. Montrer la relation :

$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$$

Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe de la figure 1, traduisant les variations de ΔP en fonction du temps.

5. Trouver graphiquement la valeur du temps de demi-réaction



- Toutes les mesures sont effectuées à $25^\circ C$;
- L'expression de la conductance à un instant t est : $G = K \cdot \sum \lambda_i \cdot [X_i]$
Où λ_i : Conductivité molaire ionique de l'ion X_i .

k : Constante de la cellule de mesure de valeur $k = 0,01 m$; Le tableau suivant donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions en solution : $\lambda(Na^+) = 5,01 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 / mol$;

$\lambda(HO^-) = 19,9 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 / mol$; $\lambda(HCO_2^-) = 5,46 \cdot 10^{-3} S \cdot m^2 / mol$

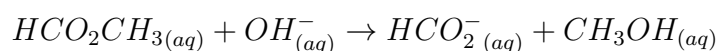
- On néglige la concentration des ions Hydroniums H_3O^+ devant les autres concentrations des ions présents dans le mélange réactionnel.

Exercice 9 :Méthode de mesure de la conductance

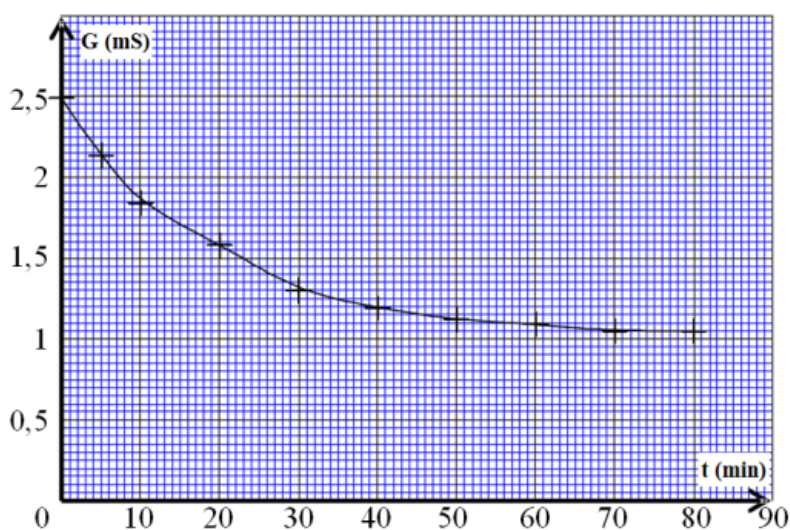
On verse dans un bécher un volume $V = 2.10^{-4}m^3$ d'une solution S_B d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B=10mol.m^{-3}$, et on y ajoute à l'instant t_0 considérée comme origine des temps, une quantité de matière n_E du méthanoate de méthyle égale à la quantité de matière n_B d'hydroxyde de sodium ($n_E=n_B$).

On considère que le volume reste constant $V = 2.10^{-4}m^3$.

Une étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentative des variations de la conductance G du mélange en fonction du temps (Figure 1) On modélise la réaction étudiée par l'équation de réaction suivante :



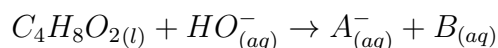
- Faire l'inventaire des ions présent dans le mélange à un instant t .
- construire le tableau descriptif de l'évolution de cette transformation.(On notera x l'avancement de la réaction à l'instant t)
- Montrer que la conductance G dans le milieu réactionnel vérifie la relation : $G = -0,72x + 2,5.10^{-3}$ (S).
- Justifier la décroissance de la conductance G au cours de la réaction.
- Déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



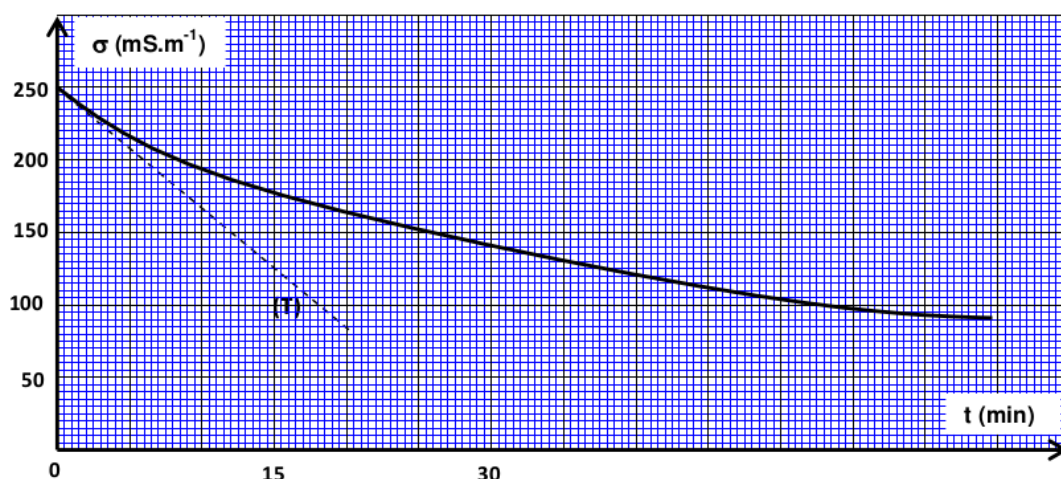
Exercice 10 : Etude de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium

On introduit, à la date $t = 0$, la quantité de matière n_0 de l'éthanoate d'éthyle dans un bécher contenant la même quantité de matière n_0 d'hydroxyde de sodium $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$ de concentration $C_0 = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ et de volume V_0 .

On considère que le mélange réactionnel obtenu a un volume $V = V_0 = 10^{-4} \text{ m}^3$. L'équation associée à la réaction chimique s'écrit :



1. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
2. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la conductivité σ du mélange réactionnel à des instants différents. Le graphe ci-dessous représente $\sigma(t)$ ainsi que la tangente (T) à l'origine.



A chaque instant t , l'avancement $x(t)$ peut être calculé par l'expression :

$$x(t) = -6,3 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma(t) + 1,57 \cdot 10^{-3}$$

avec $\sigma(t)$ la conductivité du mélange réactionnel exprimée en S/m et $x(t)$ en mol. En exploitant la courbe expérimentale :

- 2.1. Calculer $\sigma_{1/2}$, la conductivité du mélange réactionnel quand $x = \frac{x_{\max}}{2}$; X_{\max} étant l'avancement maximal de réaction.
- 2.2. Trouver, en minutes, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 2.3. Déterminer, en $\text{mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$, la vitesse volumique v de la réaction à la date $t = 0$.

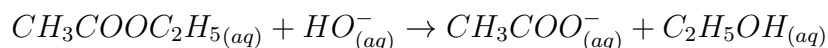
Exercice 11 : Etude cinétique d'une réaction chimique

L'une des plus anciennes réactions de synthèse est la fabrication du savon. Le savon est un produit composé de molécules obtenues par réaction chimique, entre un composé organique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Cette partie de l'exercice se propose d'étudier, par conductimétrie, la cinétique de la réaction de synthèse d'un savon. Cette réaction se produit entre l'éthanoate d'éthyle de formule $CH_3COOC_2H_5$ et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $Na_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$.

À un instant choisi comme origine des dates $t = 0$, on introduit, en excès, l'éthanoate d'éthyle dans un ballon contenant une quantité de matière $n_0(HO^-) = 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions hydroxyde. On obtient un mélange réactionnel ayant un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

Il se produit, sous une température constante, une réaction modélisée par l'équation chimique suivante :

Exercice 11 : Etude cinétique d'une réaction chimique - (la suite)

1. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction et déterminer la valeur de l'avancement final x_f . sachant que cette réaction est totale.

2. On mesure, à chaque instant, la conductivité σ du mélange réactionnel.

La courbe de la figure 1 donne les variations de la conductivité du mélange réactionnel en fonction du temps.

La droite (T) représente la tangente à la courbe au point d'abscisse $t_1 = 4 \text{ min}$.

L'expression de la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction de l'avancement x de la réaction est : $\sigma = 0,25 - 160.x$ où σ est exprimée en S/m et x en mol.

2.1 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.2 A l'aide de l'expression $\sigma = f(x)$ et de la courbe de la figure 1, déterminer la valeur de $t_{1/2}$.

2.3 Montrer que la vitesse volumique de la réaction à un instant t s'écrit sous la forme :

$$v = -\frac{1}{160.V_0} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

2.4 Déterminer, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, la valeur v_1 de cette vitesse à l'instant $t_1 = 4 \text{ min}$.

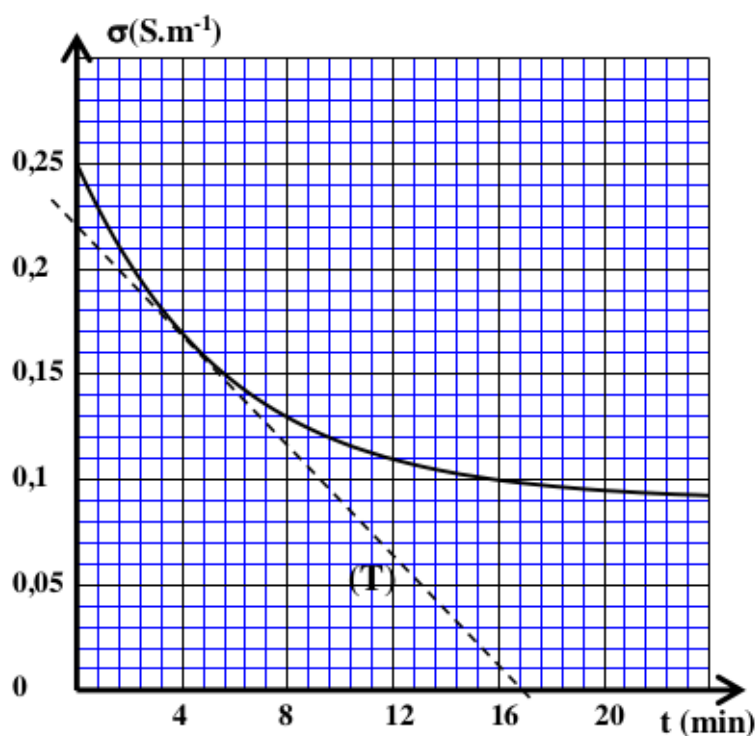


Figure 1