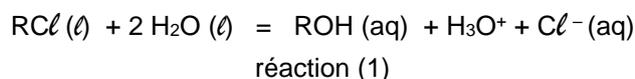


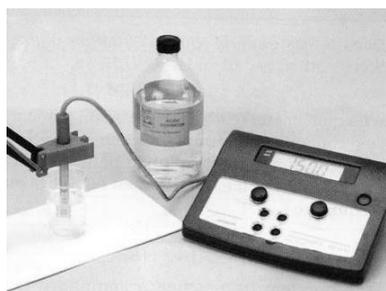
## EXERCICE NO 1

On se propose d'étudier, par conductimétrie, la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane qui est noté  $RC\ell$ .

On suppose que la seule réaction qui a lieu au cours de la transformation étudiée a pour équation :



ROH représente le 2-méthylpropan-2-ol qui est produit au cours de la transformation.



Protocole :

Le 2-chloro-2-méthylpropane ( $RC\ell$ ) est peu soluble dans l'eau mais il est très soluble dans un mélange eau - acétone en proportions appropriées.

Le mélange réactionnel initial est réalisé en versant une quantité de matière  $n_i(RC\ell) = 9,1 \times 10^{-3}$  mol de 2-chloro-2-méthylpropane ( $RC\ell$ ) dans un mélange eau – acétone. Le volume total de la solution dans le bécher est  $V = 50,0$  mL.

L'eau présente est en très large excès.

### 1. Questions préliminaires

- a) On propose dans le **TABLEAU SUIVANT** des affirmations concernant le taux d'avancement final d'une réaction et l'équilibre chimique.

Compléter ce tableau en répondant par VRAI ou FAUX en justifiant brièvement les réponses.

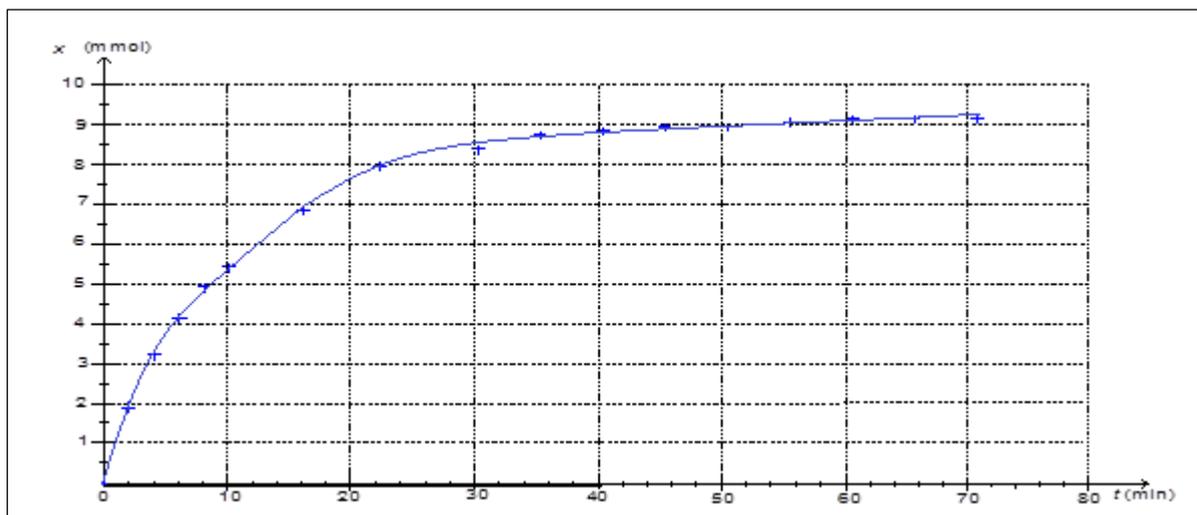
	Vrai ou Faux	Brève justification
Lorsque l'état d'équilibre chimique d'un système est atteint, les espèces chimiques arrêtent de réagir entre elles au niveau microscopique.		
Dans le cas d'un équilibre chimique, le taux d'avancement final change si on augmente la quantité de l'un des réactifs.		
Lorsque l'état d'équilibre chimique d'un système est atteint, le taux d'avancement final est toujours égal à 1.		

### b) Dresser le Tableau descriptif de l'évolution du système chimique (ou tableau d'avancement)

2. La transformation modélisée par la réaction (1) peut être suivie par conductimétrie dans une enceinte thermostatée à la température de 40°C.

Pour cela, on plonge dans le bécher contenant le mélange eau - acétone une cellule conductimétrique préalablement étalonnée. On déclenche le chronomètre à l'instant où on ajoute le 2-chloro-2-méthylpropane ( $RC\ell$ ) dans le mélange et on mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution à différentes dates.

Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps (fig ci après)



On considère que l'état final est atteint à partir de la date  $t = 60$  min.

2.1-Pourquoi peut-on effectuer un suivi conductimétrique de cette transformation ?

2.3-Donner l'expression littérale de la conductivité  $\sigma$  de la solution en considérant que seuls les ions oxonium  $H_3O^+$  et chlorure  $Cl^-$ , produits par la réaction (1), interviennent.

2.4-Déduire l'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution à la date  $t$  en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction, du volume  $V$  de la solution et des conductivités molaires ioniques des ions oxonium  $\lambda_{H_3O^+}$  et chlorure  $\lambda_{Cl^-}$ .

2.5-rappeler l'expression de la vitesse volumique de réaction

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

2.7-Déterminer graphiquement  $t_{1/2}$

2.8-Comparer, sans nécessairement les calculer, les vitesses volumiques de réaction  $v_0$ ,  $v_{20}$  et  $v_{65}$  respectivement aux instants  $t_0 = 0$ ,  $t_{20} = 20$  min et  $t_{65} = 65$  min.

2.9-Quel est le facteur cinétique responsable de la variation de la vitesse volumique ? Expliquer.

Tracer, **sur la figure en haut**, l'allure de la courbe pour une température supérieure à  $40^\circ C$ . Justifier.

## EXERCICE NO 2

Le 2-chloro-2-méthylpropane réagit sur l'eau pour donner naissance à un alcool. Cet alcool est le 2-méthylpropan-2-ol.

La réaction est lente et totale.

On peut modéliser cette transformation par :



Données:

Masse molaire du 2-chloro-2-méthylpropane :  $M = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ; masse volumique :  $\rho = 0,85 \text{ g.mL}^{-1}$ .

Conductivités molaires ioniques :  $\lambda^0(H_3O^+) = 349,8.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ;  $\lambda^0(Cl^-) = 76,3.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

Protocole expérimental :

Dans une fiole jaugée, on introduit 1,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane et de l'acétone afin d'obtenir un volume de 25,0 mL d'une solution S.

Dans un bécher, on place 200,0 mL d'eau distillée dans laquelle est immergée la sonde d'un conductimètre. Puis à l'instant  $t = 0$  min, on déclenche un chronomètre en versant 5,0 mL de la solution S dans le bécher.

Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la solution obtenue, on relève la valeur de la conductivité du mélange au cours du temps.

1.1. Montrer que la quantité initiale de 2-chloro-2-méthylpropane introduite dans le dernier mélange est  $n_0 = 1,8.10^{-3} \text{ mol}$ .

1.2. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction .

- 1.3. Quelle relation lie  $[H_3O^+]$  et  $[Cl^-_{(aq)}]$  à chaque instant ?
  - 1.4. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction de  $[H_3O^+]$  et des conductivités molaires ioniques.
  - 1.5. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction de l'avancement  $x$  de la réaction, du volume  $V$  du mélange réactionnel et des conductivités molaires ioniques des ions présents dans la solution.
  - 1.5. Pour un temps très grand, la conductivité notée  $\sigma_\infty$  du mélange ne varie plus.  
Sachant que  $\sigma_\infty = 0,374 \text{ S.m}^{-1}$ , vérifier que la transformation envisagée est bien totale.
- $$\frac{\sigma}{\sigma_\infty}$$
- 1.6. Exprimer le rapport  $\frac{\sigma}{\sigma_\infty}$ . En déduire l'expression de l'avancement  $x$  en fonction de  $\sigma$ ,  $\sigma_\infty$  et de l'avancement maximal  $x_{max}$  de la réaction.
  - 1.7. Pour  $\sigma = 0,200 \text{ S.m}^{-1}$ , quelle est la valeur de  $x$  ?

### EXERCICE NO 3

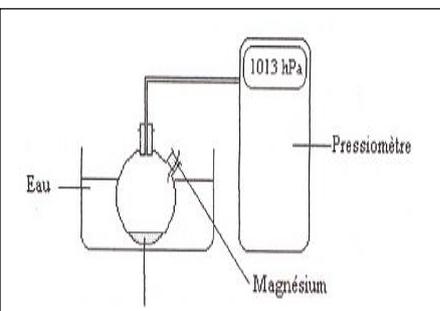
Etude cinétique d'une transformation : suivi par un capteur de pression.

On introduit à  $t=0$  dans un ballon bicol de 250 mL relié à un pressiomètre :

- 50,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- 0,020 g Magnésium (ruban)  
 $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

On relève la valeur de la pression toutes les 30 secondes pendant 10 min.

Résultats expérimentaux :



$t(\text{s})$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$P$ (hPa)	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093

Les deux couples redox mis en jeu dans cette réaction :  $Mg^{2+} / Mg$  et  $H_3O^+ / H_2$

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction .
2. Calculer les quantités de matière des réactifs à  $t=0$
3. Dresser le tableau descriptif de cette réaction
4. Que représente la pression  $P=1013 \text{ hPa}$  enregistrée à  $t=0$  ?
5. On appelle  $P_g$  la pression du gaz produit par la réaction ,  $P_{atm}$  la pression atmosphérique ,  $P$  la pression dans le ballon .
  - a) Quelle est la pression mesurée par le pressiomètre ?
  - b) Ecrire la relation qui lie  $P_g$  ,  $P_{atm}$  et  $P$  puis déduire la valeur de  $P_g$  à  $t=60\text{s}$  ?

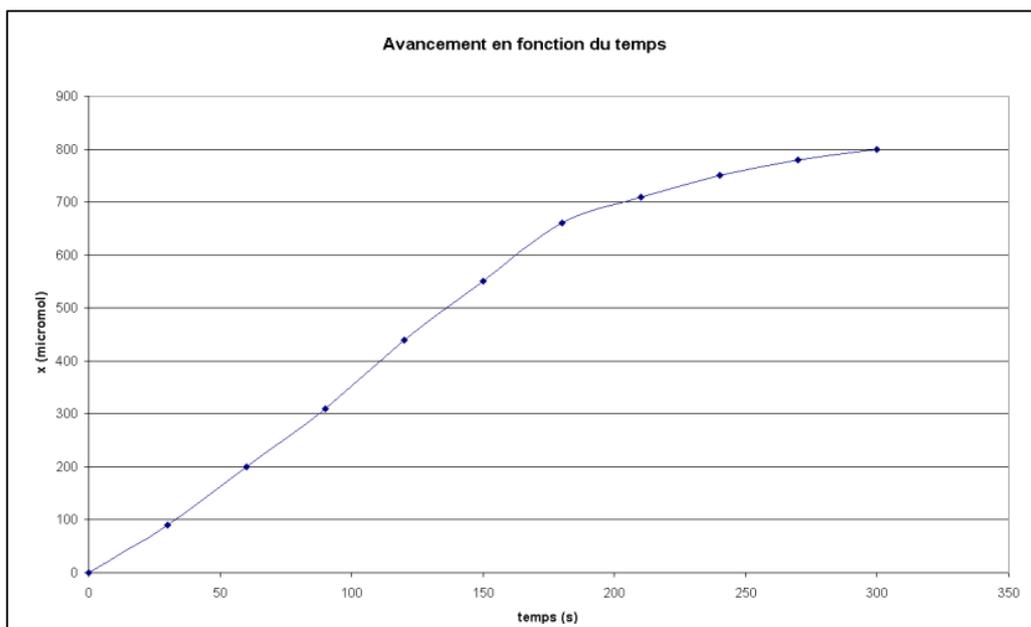
$$x(t) = x_{max} \cdot \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}}$$

- c) Démontrer la relation suivante :
- 6) Calculer  $x_{max}$  . Quel est le réactif limitant ?

7) Compléter le tableau suivant :

$t(\text{s})$	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$P$ (hPa)	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093
$x(t)$											

8) Le document ci après représente le graphe  $x=f(t)$



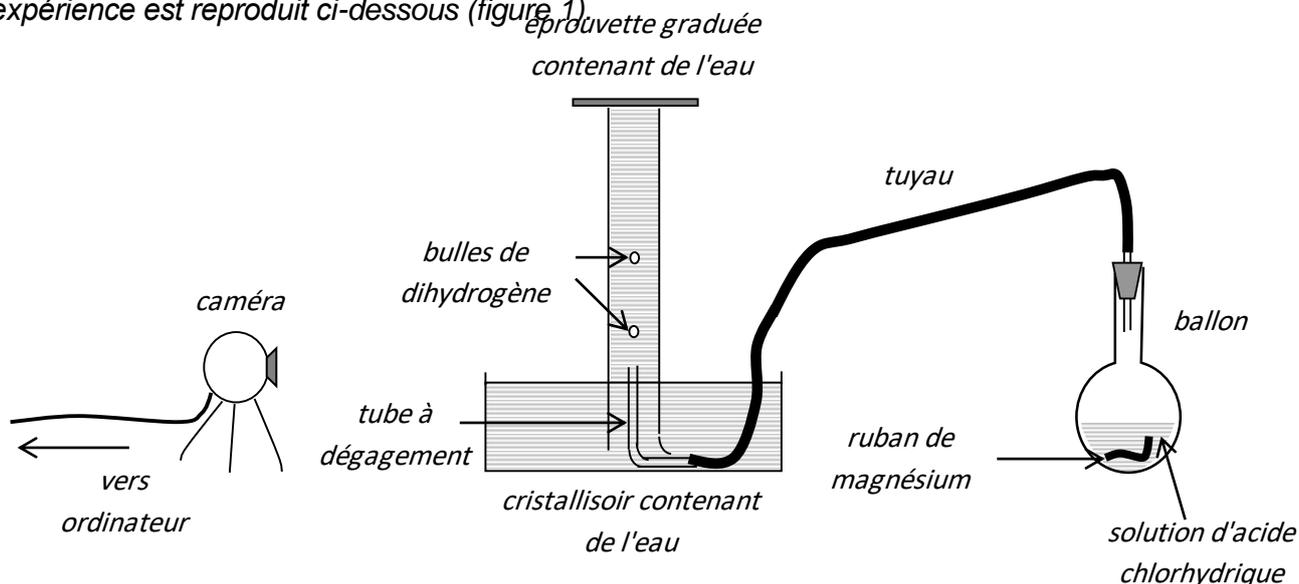
10) Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et donner sa valeur .

11) Définir la vitesse volumique de réaction. Calculer cette vitesse à  $t=0$  et à  $t=180s$

12) Comment varie la vitesse au cours du temps lors de cette transformation chimique ? justifier

**EXERCICE NO 4**

À l'aide d'une caméra reliée à un ordinateur, les élèves d'une classe (Ecole Gauss) filment la transformation chimique entre l'acide chlorhydrique et le magnésium produisant du dihydrogène. Le schéma de l'expérience est reproduit ci-dessous (figure 1).

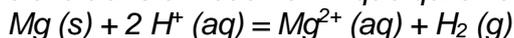


**Figure 1**

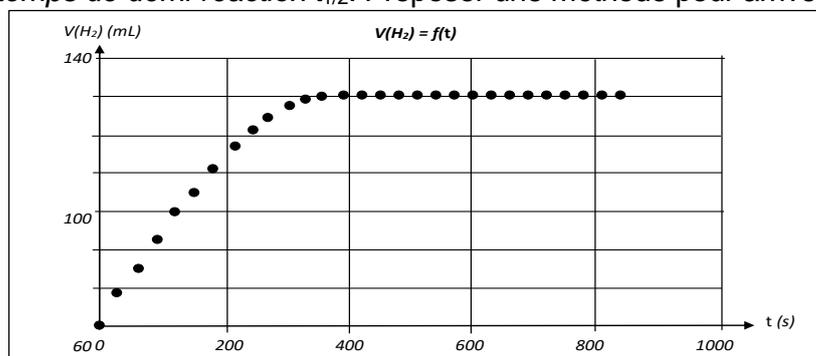
À l'instant de date  $t = 0 s$ , le ruban de magnésium est mis en contact avec la solution d'acide chlorhydrique. Les données nécessaires à la résolution de cette partie sont rassemblées dans le tableau suivant :

Solution d'acide chlorhydrique	Magnésium
Concentration : $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ Volume : 40 mL	Masse du ruban : 0,12 g Masse molaire : $24 \text{ g.mol}^{-1}$
Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$	

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui a lieu dans le ballon s'écrit :



- 1.1. Identifier les couples oxydant/réducteur mis en jeu dans cette équation.
- 1.2. À partir des quantités de matière de réactifs introduites à l'instant de date  $t = 0$  s, montrer que l'avancement maximal est  $x_{\text{max}} = 5,0 \times 10^{-3}$  mol (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique).
- 1.3. La figure 2 représente la variation de la valeur du volume de dihydrogène dégagé au cours du temps.  
Déterminer graphiquement la valeur du volume de dihydrogène à l'état final
- 1.4. en déduire l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
- 1.5. Calculer le taux d'avancement final de la réaction.
- 1.4. La transformation est-elle totale ? Justifier.
- 1.5. Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- 1.6. Afin de mieux suivre le mouvement ascendant des bulles de dihydrogène dans l'éprouvette graduée, on souhaite augmenter le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Proposer une méthode pour arriver à ce résultat.

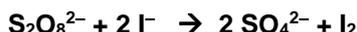


## EXERCICE 6

On étudie l'action d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , sur une solution aqueuse d'iodure de potassium, KI. Les couples oxydant / réducteur en présence sont :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$  et :  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ .

Quand on mélange les solutions, il apparaît progressivement une coloration jaune due à la formation de diiode.

1°) Montrer que l'équation-bilan de la réaction étudiée s'écrit :



2°) Pour étudier la cinétique de la réaction, on mélange, à la date  $t = 0$ , un volume :  $V = 500$  mL de la solution de peroxodisulfate de potassium, de concentration molaire volumique :  $C_1 = 1,50 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, avec un volume :  $V' = 500$  mL de la solution d'iodure de potassium, de concentration molaire volumique :  $C_2$ .

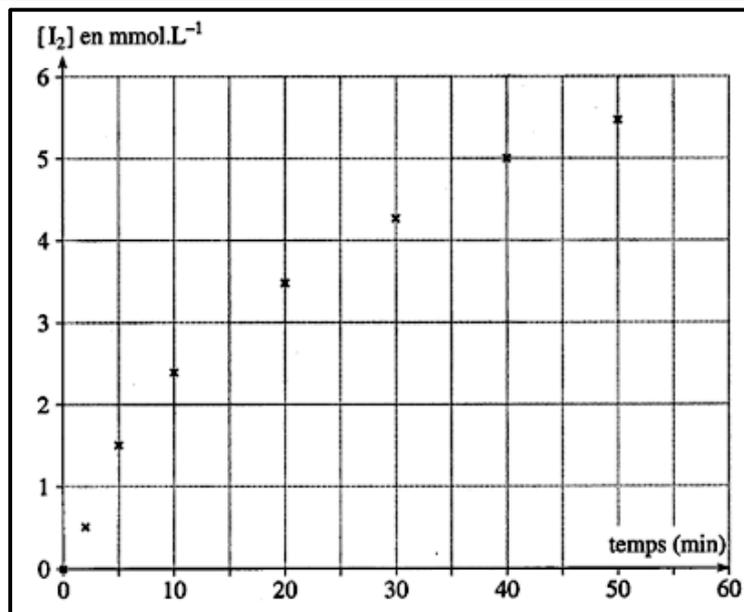
Déterminer la valeur de  $C_2$  pour que la réaction ait lieu dans les proportions stœchiométriques de son équation-bilan

2°) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction .

3°) A diverses dates, on effectue rapidement des prélèvements que l'on refroidit dans de la glace fondante. On dose ensuite le diiode formé. On détermine ainsi la concentration molaire volumique du diiode, à la date  $t$  du prélèvement, dans le mélange réactionnel. On obtient les résultats rassemblés dans le tableau suivant.

a) t ( en min )	0	2,0	5,0	10	20	30	40	50	60
[ I <sub>2</sub> ] ( en mmol.L <sup>-1</sup> )	0,0	0,50	1,5	2,4	3,5	4,3	5,0	5,5	5,9

- a) Pourquoi refroidit-on le prélèvement avant de le doser ?
- b) On place sur un graphe les points expérimentaux correspondant au tableau ci-dessus.



- b.1) Définir la vitesse instantanée de formation du diiode à la date  $t$ .
- b.2) Déterminer une valeur numérique de cette vitesse à la date :  $t = 25$  min
- b.3) Déterminer la valeur de  $x_{max}$ .
- b.4) Déterminer le temps de demie réaction.