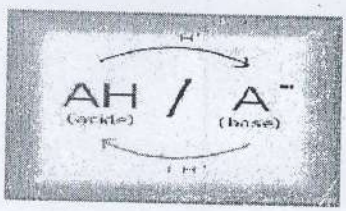
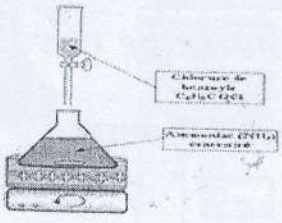
IKM Chimie

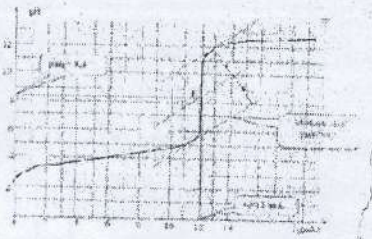
Cours de Chimie

Terminales STI & Sciences

- ✓ **Solutions Aqueuses**
- ✓ **Cinétique Chimique**
- ✓ **Equilibres Chimiques**







Kalidou MARICO

Ingénieur Electromécanicien / Master of Sciences en ingénierie

Professeur principal de Sciences Physiques au Lycée Technique de Bamako

Ismaïla KEITA

Docteur en Chimie / Assistant à l'ENSup.

Ips_keita@yahoo.fr

Avant-propos

Cet ouvrage est le fruit d'une collaboration très intelligente entre les auteurs.

Il s'adresse principalement aux apprenants des classes de 12e STI, TSE et TS.Exp des lycées du Mali.

Son contenu a été rédigé en tenant compte des recommandations de l'APC.

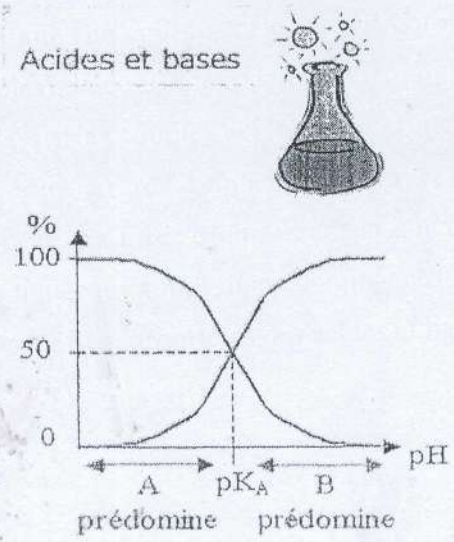
Chaque module comporte deux parties essentielles : le savoir et le savoir-faire.

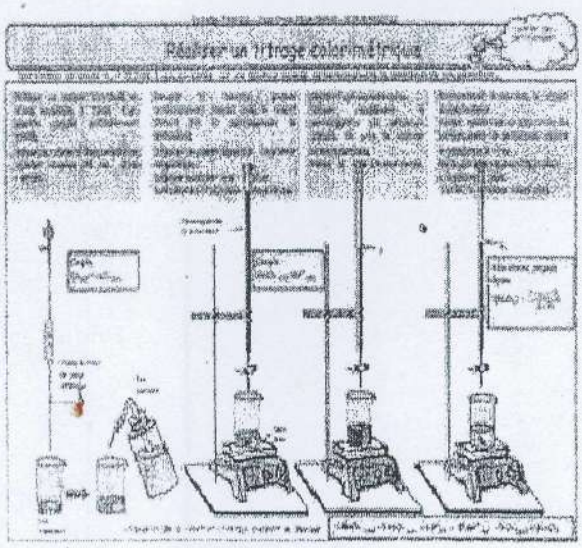
Avec votre savoir être, nous pensons que ce document vous aidera à acquérir les compétences nécessaires en physique.

Nous vous souhaitons bon usage et vous rappelons ***"le travail n'avilit point mais honore l'homme. "***

Les Auteurs

SOLUTIONS AQUEUSES





SOMMAIRES

Chapitre I : Solutions Aqueuses

Ce qu'il faut savoir : ..... 1 – 8

Testez vos connaissances : ..... 19 – 40

Chapitre II : Cinétique Chimique

Ce qu'il faut savoir : ..... 41 – 74

Testez vos connaissances : ..... 75 – 105

Chapitre III : Equilibres Chimiques

Ce qu'il faut savoir : ..... 106 – 122

Testez vos connaissances : ..... 123 – 127

Annexes : ..... 128 - 138

QUESTION_1

SOLUTIONS AQUEUSES

1. Le pH d'une solution aqueuse.

a. Définir une solution aqueuse, la concentration, une solution, la dilution, le pH d'une solution, une solution acide, une solution basique, une solution neutre.

b. Calculer le pH des solutions et les classer.

2. Le solvant eau (H_2O).

a. Donner la formule développée de l'eau et citer les propriétés du solvant eau.

b. Définir : l'autoprotolyse de l'eau, le produit ionique de l'eau.

c. Calculer le produit ionique de l'eau à différentes températures.

QUESTION_2

ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE

1. Définir :

a. (Selon Bronsted) : un acide, une base.

b. Un acide fort, une base forte (donner des exemples).

c. Un acide faible, une base faible, l'acide conjugué d'une base faible et la base conjuguée d'un acide faible (donner des exemples).

2. Couples acide base.

2.1. Définir : un couple acide base, la constante d'acidité Ka d'un couple acide base (donner des exemples), le coefficient de dissociation d'un acide faible.

2.2. Classer les couples acide/base en fonction du pKa, indiquer l'influence d'un atome d'halogène sur la force d'un acide faible.
Comment varie la force d'une amine en fonction de sa classe.

2.3. Indiquer les zones de prédominances acido-basiques.

2.4. Donner les propriétés des acides et bases faibles.

QUESTION_3

REACTIONS ACIDO-BASIQUES

1. Définir : un indicateur coloré, la zone de virage d'un indicateur coloré (donner des exem d'indicateur coloré convenable pour un dosage), un dosage, l'équivalence acido-basique, la co de dosage, le point d'équivalence, le point de demi-équivalence.

2.

2.1 Dosage d'un acide fort par une base forte.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Tracer la courbe de dosage ; identifier le point d'équivalence ; préciser un indicateur coloré convenable.

2.2. Dosage d'une base forte par un acide fort (mêmes questions que 2.1).

2.3. Dosage d'un acide faible par une base forte (mêmes questions que 2.1).

2.4. Dosage d'une base faible par un acide fort (mêmes questions que 2.1) .

NB ; Dans 2.3 et 2.4 on identifiera le point de demi-équivalence.

3. Solution tampon :

a. Définir une solution tampon, donner ses propriétés et citer quelques applications.

b. Comment préparer une solution tampon ?

Réponses

Question _ 1

1. Le pH d'une solution aqueuse

a. Les définitions

- **Une solution aqueuse :** Est une solution dont le solvant est l'eau.
- **La concentration molaire :** Est le quotient du nombre de mole par le volume.

$$[A] = C_A = C = \frac{n}{v}$$

$$\boxed{[A] = \frac{n_A}{v}} \; mol/L$$

$$1cm^3 = 1mL = 10^{-3} L$$

$$\begin{cases} solution\ normale : C = 1 mol/L \\ solution\ décinomale : C = 10^{-1}\ mol/L \\ solution\ centinormale : C = 10^{-2}\ mol/L \end{cases}$$

n = nombre de moles (ou quantité de matière).

$$n = \frac{m}{M} \text{ ou } n = \frac{V}{V_m} \text{ avec } V_m = 22{,}4 \text{ L/mol (CNTP)}$$

Ou en phase gazeuse : $PV = nRT$

$$P = \frac{n}{V} \cdot RT$$

$$P = C \cdot RT \Rightarrow \boxed{C = \frac{P}{RT}}\ mol/m^3$$

$$1m^3 = 10^3 L \Rightarrow C = \frac{P}{RT} \times \frac{mol}{10^3 L}$$

$$\boxed{C = P.\frac{10^{-3}}{RT}}\ mol/L$$

$$\begin{cases} P = pression\ en\ Pascal\ \ (Pa) \\ R = 8{,}31\ \ USI \\ T = (t + 273)\ \ (°K) \end{cases}$$

Masse volumique : $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V$ (masse volumique)

Densité d'un liquide/eau : $d = \frac{\rho_{(liquide)}}{\rho_e}$ avec $\rho = 1000\ g/L$

- **La dilution :** Est le fait d'ajouter plus de solvant à une solution. Au cours de la dilution il y a diminution de la concentration mais le nombre de moles ne change pas.

$n\ (après) = n(avant\ dilution)$

$n' = n$

$$C'V' = CV \Rightarrow \boxed{C' = \frac{CV}{V'}}$$

NB : lorsqu'on mélange deux solutions $S_1(C_1, V_1)$ et $S_2(C_2, V_2)$, le volume total de la solution S est

$V = V_1 + V_2$

Les nouvelles concentrations seront :

$$\boxed{C_1 = \frac{n_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}}$$

$$C_2' = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

- **Le pH d'une solution :** Le pH d'une solution est l'opposé du logarithme décimal de la concentration des ions hydroniums H_3O^+

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Conséquences :

* $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

A 25°C, le pH d'une solution varie entre 0 et 14. On peut déterminer la nature d'une soluti connaissant son pH.

* **Une solution acide :** Est une solution contenant plus d'ions H_3O^+ que OH^- ($[H_3O^+] \succ [OH^-$ c'est une solution dont le pH est inférieur à 7 à 25°C.

* **Une solution basique :** Est une solution contenant plus d'ions OH^- que H_3O^+ ($[OH^-] \succ [H_3O^+$ c'est une solution dont le pH est supérieur à 7 à 25°C.

* **Une solution neutre :** Est une solution contenant autant d'ions H_3O^+ que OH^- ($[H_3O^+] = [OH^-]$) ; c' une solution dont le pH est égal à 7 à 25°C.

Exemples : L'eau, solution de NaCl (sel), solution de sucre.

NB : Une solution est d'autant plus acide qu'elle contient plus de H_3O^+ (pH faible).

Si $[H_3O^+]_1 \succ [H_3O^+]_2 \succ [H_3O^+]_3 \succ [H_3O^+]_4$ on a : $pH_1 \prec pH_2 \prec pH_3 \prec pH_4$

(plus acide) $\longrightarrow S_1 > S_2 > S_3 > S_4 \longleftarrow$ *(moins acide)*

b. Calcul du pH des solutions

Application _ 1

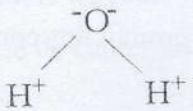
Dans chacun des cas calculer le pH de la solution, préciser sa nature, classer les solutions par ordre d'acidité croissante.

Solution	A	B	C	D	E	F
$[H_3O^+]\,mol/L$	$1{,}05.10^{-4,5}$	$2{,}53.10^{-4,9}$	$6{,}01.10^{-6,1}$	$1{,}04.10^{-6,8}$	$7{,}5.10^{-9,1}$	$8{,}10.10^{-3,4}$
pH						
Nature						

2. Le solvant eau

a) L'eau

L'eau est un composé polaire de formule H_2O, sa formule développée est :



C'est le solvant le plus utilisé.

b) Les propriétés du solvant eau

L'eau est un solvant dissociant, ionisant et solvatant.

- **La dissociation :** les composés ioniques en solution aqueuse sont dissociés (séparées en ions).

$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$

$KI \longrightarrow K^+ + I^-$

$K_2S_2O_8 \longrightarrow 2K^+ + S_2O_8^{2-}$ (ion perxodisulfate ou ion persulfate)

$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$R - COONa \longrightarrow R - COO^- + Na^+$

- **L'ionisation :** les composés polaires en solution aqueuse sont ionisés.

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ (autoprotolyse de l'eau)

$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (acide chlorhydrique)

$HBr + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Br^-$ (acide bromhydrique)

$HI + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + I^-$ (acide iodhydrique)

$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$ (solution d'acide nitrique)

$H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$ (solution d'acide sulfirique)

- **Solvatation :** Les ions en solution aqueuse sont entourés de molécule d'eau (solvatés).
- **L'autoprotolyse de l'eau :** Est la réaction de dissociation de l'eau. Une molécule d'eau cède un proton à une autre.

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

- **Le produit ionique de l'eau :** Est le produit des concentrations des **ions hydroniums H_3O^+** et **hydroxyles OH^-.**

$$Ke = [H_3O^+][OH^-]$$

Ke varie avec la température :

A 25°C $pH(eau) = 7 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7}$

or $[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow Ke = [H_3O^+]^2 \Rightarrow \boxed{Ke = 10^{-14}}$ $(mol/L)^2$

$pH = -\log\sqrt{Ke}$

3. Inventaire d'une solution

Il y a deux sortes d'inventaires :

- **L'inventaire qualitatif :** Dans ce cas on cite toutes les espèces en solution.

NB : Dans toute solution aqueuse il y a **H_3O^+** et **OH^-** provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Exemple : Dans la solution de NaCl il y a **H_3O^+, OH^-, Na^+, Cl^-.**

- **L'inventaire quantitatif :** Dans ce cas on calcule les concentrations de toutes les espèces en solution. Pour cela on applique :

  * La définition du pH : $pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

  * La définition du Ke : $Ke = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \dfrac{Ke}{[H_3O^+]}$

  * L'électro neutralité (EN) : $\sum[cation] = \sum[anion]$

  * La conservation de la matière (ECM) :

  NB : Une espèce A est ultra minoritaire devant l'espèce B si : $\dfrac{[A]}{[B]} \leq 10^{-4}$

Question _ 2

1. Définitions

a. Selon Brönsted (BAC)

- **Un acide :** Un acide est un composé capable de céder un proton H+
- **Une base :** Une base est composé capable de capter un proton. H+

b. Acide fort, base forte

- **Un acide fort :** Est un acide qui se dissocie totalement dans l'eau.

Exemple :

L'acide chlorhydrique est un acide fort. On l'obtient en faisant dissoudre HCl dans l'eau.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

En solution il y a H_3O^+, OH^- (ultra minoritaire) et Cl^-.

Concentration :

$$[HCl] = \frac{n(HCl)}{V} = [H_3O^+] = Ca$$

Le pH d'une solution d'acide fort

$pH = -\log Ca$

$pour \ \ 10^{-6} \leq Ca \leq 10^{-1} \ mol/L$

NB : Pour un diacide fort

$$H_2SO4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ca = \frac{[H_3O^+]}{2} \Rightarrow [H_3O^+] = 2Ca$$

- **Une base forte :** est une base qui se dissocie totalement dans l'eau.

Exemple :

La soude (NaOH), la potasse (KOH)…

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$$

En solution il y a Na^+, OH^-, H_3O^+ (ultra minoritaire).

Concentration :

$$[NaOH] = \frac{n(NaOH)}{V} = [OH^-] = Cb$$

Le pH d'une solution de base forte

$pH = -\log[H_3O^+]$

$or \quad [H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{Cb}$

$pH = -\log \frac{10^{-14}}{Cb} = -\log 10^{-14} + \log Cb$

$pH = 14 + \log Cb$

Pour $10^{-6} \leq Cb \leq 10^{-1}$ *mol / L*

Pour une dibase forte

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-$$

$[OH^-] = 2Cb$

c. Acide faibles – bases faibles

- **Un acide faible :** est un acide qui se dissocie partiellement dans l'eau. Il est noté **AH** et sa base conjuguée est **A⁻**.

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Inventaire : Dans la solution il y a : AH, A^-, H_3O^+, OH^- (ultra minoritaire).

Les concentrations :

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$; $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$

Electroneutralité (EN) :

$[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$; OH^- étant ultra minoritaire $[A^-] \approx [H_3O^+]$

Conservation de la matière (ECM) :

$[AH]_0 = [AH]_r + [A^-]$

$[AH]_r = [AH]_0 - [A^-]$

Exemple :

Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

* **La base conjuguée d'un acide faible :** La base conjuguée d'un acide faible est l'espèce ionique A obtenue par dissociation de cet acide.

Acides faibles	Bases conjuguées
R - COOH	$R - COO^-$ ion carboxylate
H - COOH	$H - COO^-$ *ion méthanoate*
CH_3 - COOH	$CH_3 - COO^-$ *ion éthanoate*
CH_2Cl - COOH	$CH_2Cl - COO^-$ *ion chloroéthanoate*
C_6H_5 - COOH	$C_6H_5 - COO^-$ *ion benzoate*
$R - CH(\overset{+}{N}H_3) - COOH$ cation	$R - CH(\overset{+}{N}H_3) - COO^-$ amphion

- **Une base faible :** est ne base qui se dissocie partiellement dans l'eau.
- * **L'acide conjugué d'une base faible :** est l'ion positif obtenu par dissociation de cette base faible.

bases faibles	acides conjugués
NH_3	NH_4^+ *ion ammonium*
$R - NH_2$	$R - \overset{+}{N}H_3$ *ion alkylammonim*
$(CH_3)_2$ - NH	$(CH_3)_2 - \overset{+}{N}H_2$ *ion diméthylammonium*
$(CH_3)_3$ - N	$(CH_3)_3 - \overset{+}{N}H$ *ion triméthylammonium*
R - CH - COO^- NH_3 *Amphion*	R - CH - COOH $\overset{+}{N}H_3$ *Cation*

La solution d'ammoniac

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{N}H_4 + OH^-$$

Inventaire : Dans l'eau il y a : NH_3, NH_4^+, OH^-, H_3O^+ (ultra minoritaire).

Les concentrations :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad ; \quad [OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$

Electroneutralité (EN) :

$$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] \; ;$$

$$[NH_4^+] \approx [OH^-]$$

Conservation de la matière (ECM) :

$$[NH_3]_0 = [NH_3]_r + [NH_4^+]$$

$$[NH_3]_r = [NH_3]_0 - [NH_4^+]$$

$$[NH_3]_0 = \frac{n_0(NH_3)}{V}$$

2. Couples acide – base

2.1. Les définitions

- **Un couple acide base :** Est le couple formé par un acide faible et sa base conjuguée. Un couple acide base est noté : **AH/A⁻**

Exemple :

$R - COOH / R - COO^-$

$CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-$

NH_4^+ / NH_3

$R\text{-}\overset{+}{N}H_3 / R\text{-}NH_2$

NB : A un acide α aminé correspondent deux couples acide/base. Les couples cation/Amphion et Amphion/anion

Exemple :

$$\text{Glycine} \begin{cases} H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COOH / H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COO^- \\ H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COO^- / H_2N - CH_2 - COO^- \end{cases}$$

- **La constante d'acidité d'un couple acide base Ka :** Est le quotient du produit des concentrations des ions hydroniums $[H_3O^+]$ et de la base conjuguée par la concentration restante de l'acide faible.

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Les concentrations :

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$; $[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$

Electroneutralité (EN) :

$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$;

$[NH_4^+] \approx [OH^-]$

Conservation de la matière (ECM) :

$[NH_3]_0 = [NH_3]_r + [NH_4^+]$

$[NH_3]_r = [NH_3]_0 - [NH_4^+]$

$[NH_3]_0 = \frac{n_0(NH_3)}{V}$

2. Couples acide – base

2.1. Les définitions

- **Un couple acide base :** Est le couple formé par un acide faible et sa base conjuguée. Un couple acide base est noté : **AH/A⁻**

Exemple :

$R - COOH / R - COO^-$

$CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-$

NH_4^+ / NH_3

$R\text{-}\overset{+}{N}H_3 / R\text{-}NH_2$

NB : A un acide α aminé correspondent deux couples acide/base. Les couples cation/Amphion et Amphion/anion

Exemple :

Glycine $\begin{cases} H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COOH / H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COO^- \\ H_3\overset{+}{N} - CH_2 - COO^- / H_2N - CH_2 - COO^- \end{cases}$

- **La constante d'acidité d'un couple acide base Ka :** Est le quotient du produit des concentrations des ions hydroniums $[H_3O^+]$ et de la base conjuguée par la concentration restante de l'acide faible.

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$Ka = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[AH]_r}$$

$$pKa = -\log Ka$$

$$pKa = -\log[H_3O^+]\cdot\frac{[A^-]}{[AH]_r}$$

$$= -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[AH]_r}$$

$$\boxed{pKa = pH - \log\frac{[A^-]}{[AH]_r}}$$

NB : Pour une base faible

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$Ka = \frac{[H_3O^+]\cdot[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

- **Le coefficient de dissociation :** d'un acide faible est le quotient du nombre de mole dissocié par le nombre de mole dissout.

$$\alpha = \frac{n(A)}{n_0(AH)} = \frac{[A^-]}{[AH]_0}$$

2.2. Force d'un acide faible

Un acide faible est d'autant plus fort que le Ka de son couple est grand ou le pKa plus faible.

Couples AH / A	pKa
HCOOH / $HCOO^-$	3,8
CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-	4,8
CH_2Cl - COOH / CH_2Cl - COO^-	2,92
NH_4^+ / NH_3	9,2
R-NH_3^+ / R-NH_2	10,1

Si $Ka_1 \succ Ka_2 \succ Ka_3 \succ Ka_4 \succ Ka_5$ on aura a :

$pK_1 \prec pK_2 \prec pK_3 \prec pK_4 \prec pK_5$

$AH_1 \succ AH_2 \succ AH_3 \succ AH_4 \succ AH_5$

NB : A concentration égale

Si $pH_1 \prec pH_2 \prec pH_3 \prec pH_4 \prec pH_5$ on aura a :

$pK_1 \prec pK_2 \prec pK_3 \prec pK_4 \prec pK_5$

- ***Un acide carboxylique est d'autant plus fort que sa chaine carbonée et plus courte et plus simple.***

Ainsi l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque, plus fort que l'acide propanoïque plus fort que l'acide butanoïque.

- ***L'introduction d'un atome d'halogène dans la formule d'un acide faible renforce l'acidité de cet acide.***

Ainsi l'acide chloroéthanoïque est plus fort que l'acide méthanoïque à cause de la présence de Cl.

2.3 Zone de prépondérance

Dans la solution d'un acide faible il y a coexistence de cet acide et de sa base conjuguée.

- Lorsque $[AH] > [A^-]$ on a pH < pK : la forme AH est majoritaire.
- Lorsque $[AH] < [A^-]$ on a pH > pK : la forme A^- est prépondérante.
- Lorsque $[AH] = [A^-]$ on a pH = pK : la solution est tampon.

Exemple :

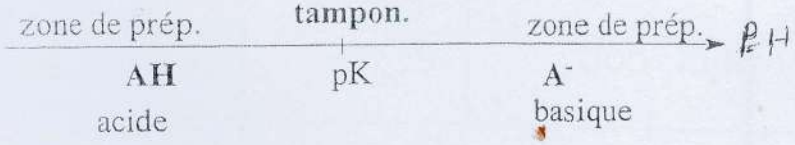
Le pK du couple $CH_2Cl - COOH$ / CH_2ClCOO^- est 2,92

A pH = 1,5 : $CH_2Cl - COOH$ est majoritaire.

A pH = 2,92 : la solution est tampon

A pH = 6 : CH_2ClCOO^- est prépondérant.

Attention !

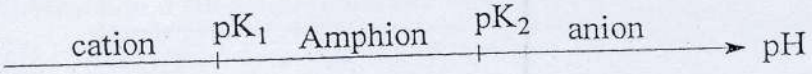


Remarque :

Pour un acide α aminé il y a deux couples donc 2 pK

pK_1 → **cation / Amphion**

pK_2 → **Amphion / anion**



Exemple :

Si $pK_1 = 3,2$; $pK_2 = 9,2$

A pH = 2 : le cation est majoritaire

A pH = 6 : l'amphion est majoritaire

A pH = 11 : l'anion est majoritaire

2.4. Propriétés des acides et bases faibles

- *La dilution d'un acide faible est différente de celle d'un acide fort*
  - Lorsqu'on dilue dix fois un acide fort son pH augmente de 1
  - Lorsqu'on dilue dix fois un acide faible son pH augmente de 0,5 (pour un acide très faible) de 0,5 à 1 pour un acide peu faible.
- ***Un acide faible ne réagit pas sur sa base conjuguée et une base faible ne réagit pas sur son acide conjugué.***
- ***Un acide faible réagit totalement avec une base faible et une base ~~faible~~ forte réagit totalement sur un acide fort.***
- ***Le pH de la solution d'un acide faible varie très peu lors d'une dilution modérée.***

Question _ 3

1. Définitions

• **Un indicateur coloré :** est un couple acide – base dont la couleur de la forme acide est différente de la couleur de la forme basique.

Exemple :

L'hélianthine (rouge – jaune)

Le bleu de bromothymol BBT (Jaune – bleu)

La phénolphtaléine (incolore – rouge)

Un indicateur coloré est noté **IndH / Ind⁻**

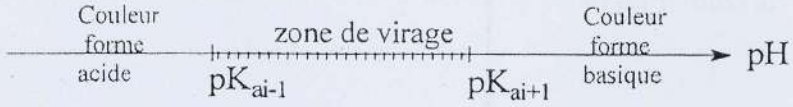
$$IndH + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$$

$$Ka_i = \frac{[H_3O^+]\cdot[Ind^-]}{[IndH]_r}$$

$$pKa_i = -\log Ka_i$$

• **La zone de virage d'un indicateur coloré :** est la zone des pH dans laquelle l'indicateur change de couleur (vire).

C'est le domaine de pH compris entre et pK_{ai-1} et pK_{ai+1}



• **L'indicateur coloré convenable :** est l'indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH de la solution (dosée) à l'équivalence.

• **Une solution tampon :** est une solution contenant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée ou d'une base faible et de son acide conjugué.

• **Une réaction acido-basique :**

* **Réaction entre un acide fort et une base forte :** c'est une réaction totale. On obtient de l'eau (neutralisation). L'équation de cette réaction s'écrit :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

$$\underline{\text{Solution}} \begin{cases} \text{Soude} : Na^+ + OH^- \\ HCl : H_3O^+ + Cl^- \end{cases} \Rightarrow Na^+ + OH^- + H_3O^+ + Cl^- \longrightarrow 2H_2O + Na^+ + Cl^-$$

Na^+ et Cl^- n'interviennent pas dans la réaction : ce sont des ions spectateurs.

* **Réaction d'un acide faible sur une base forte :** c'est une réaction totale.

$AH + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$

$R-COOH + OH^- \longrightarrow R-COO^- + H_2O$

* **Réaction d'une base ~~forte~~ faible sur un acide fort:** c'est une réaction totale, la base faible est transformée en son acide conjugué.

$B + H_3O^+ \longrightarrow BH^+ + H_2O$

$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$

$R-NH_2 + H_3O^+ \longrightarrow R-NH_3^+ + H_2O$

- **L'équivalence acido – basique :** est lorsque le nombre de mole de base ajouté est égal au nombre de mole d'acide dans la solution dosée ou le nombre de mole d'acide ajouté est égal au nombre de mole de base dans la solution dosée.

A l'équivalence l'indicateur coloré vire (change de couleur). Dans ce cas on a :

$n_b = n_a$

$C_bV_b = C_aV_a \rightarrow \begin{cases} C_a = \dfrac{C_bV_b}{V_a} & \text{(pour le dosage d'un acide)} \\ \text{ou} \\ C_b = \dfrac{C_aV_a}{V_b} & \text{(pour le dosage d'une base)} \end{cases}$

- **Le Dosage :** est le fait d'ajouter une solution basique progressivement à une solution d'acide en vue de déterminer la concentration de l'acide.

Doser une solution : c'est déterminer la concentration de cette solution.

- **La courbe de dosage :** c'est la courbe représentant les variations du pH en fonction des volumes d'acide ou de base ajoutés.

2. Exemple de dosage d'un acide faible par une base forte

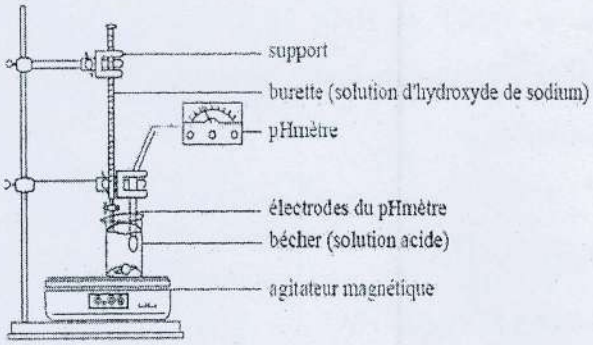
* **Principe :**

Le dosage d'un acide faible par la soude consiste à ajouter mL par mL à l'aide d'une burette une solution de soude de concentration C_b connue à une solution de volume V_a de cet acide contenue dans un bécher jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

A l'aide d'un pH-mètre on mesure les pH de la solution en fonction des volumes de soude ajouté. Les résultats consignés dans un tableau permettent de tracer la courbe de dosage sur laquelle on identifie les points d'équivalence et demi équivalence.

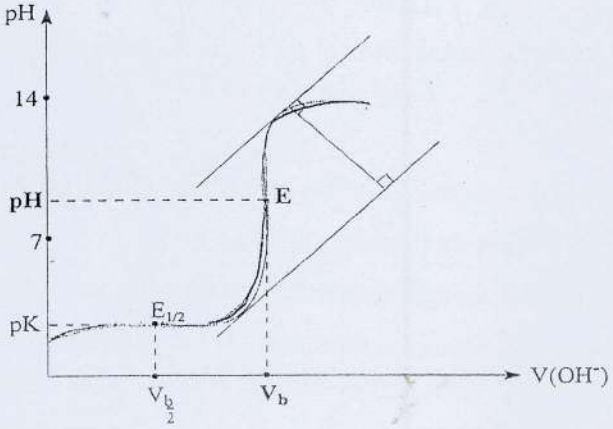
Dans le dosage d'un acide faible par une base forte à l'équivalence le pH est basique ; l'indicateur

coloré convenable est la phénolphtaléine.



$V(OH^-)$	0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
pH	2,1	pH_1	pH_2	pH_3	pH_4	pH_5

Courbe de dosage d'un acide faible par une base forte :



Le point d'équivalence : est le point E sur la courbe de dosage où l'équivalence est atteinte ; c'est le

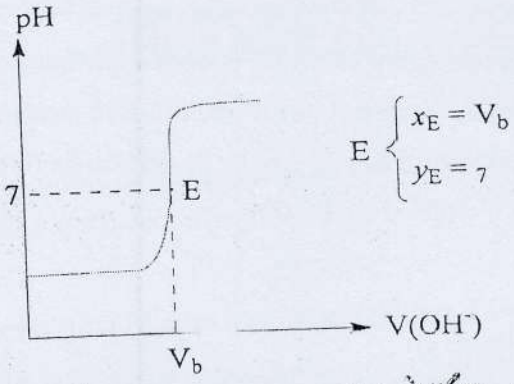
point $E\begin{cases} x_E = V_b \\ y_E = pH \end{cases}$

Le point de demi d'équivalence : est le point $E_{1/2}$ sur la courbe de dosage où la solution dosée est

tampon $E_{1/2}\begin{cases} x = \dfrac{V_b}{2} \\ y = pK \end{cases}$

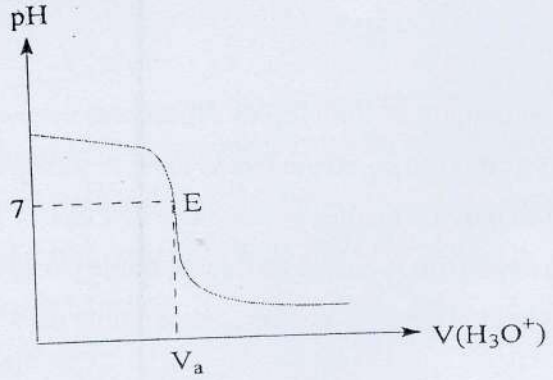
2.1. D'un acide fort par une base forte

A l'équivalence pH = 7, l'indicateur coloré est le BBT (Bleu de Bromo Thymol)



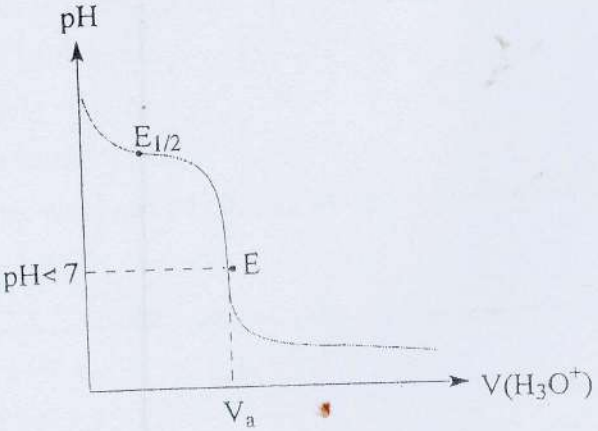
2.2. D'une base forte par un acide fort

A l'équivalence pH = 7, l'indicateur coloré est le BBT (Bleu de Bromo Thymol)



2.3. D'une base faible par acide fort

A l'équivalence pH < 7, l'indicateur coloré est l'hélianthine



3. Solution tampon

- **Propriétés**

* Une solution tampon contient le même nombre de mole d'un acide faible et de sa base conjuguée.

* Le pH d'une solution tampon est égale au pK du couple acide base correspondant
* Le pH d'une solution tampon ne varie pas lors d'une dilution modérée
* Le pH d'une solution tampon varie très peu lors de l'addition de faible quantité d'un acide fort ou d'une base forte.

- **Usages**

Les solutions tampons sont utilisées en :

* Chimie : pour la réalisation des réactions à pH constant
* Biologie : certains milieux biologiques sont tamponnés. Le sang humain est tamponné à pH = 7,35, la salive, le suc gastrique, l'urine sont des milieux tamponnés.

- **Préparation**

On peut préparer une solution tampon de trois façons différentes :

Méthode 1 : Elle consiste à introduire en même temps dans le milieu réactionnel le même nombre de mole d'un acide faible et de sa base conjuguée puis ajouter de l'eau.

Méthode 2 : Elle consiste à neutralisé la moitié de l'acide faible par la soude et à ajouter de l'eau.

Méthode 3 : Elle consiste à neutraliser la moitié de la base faible par l'acide chlorhydrique et à ajouter de l'eau.

ENONCES

Exercice 1

1. a. Calculer la masse de soude qu'il faut dissoudre dans 500mL d'eau pour avoir une solution de concentration $4,5.10^{-5}$ mol/L.

b. Inventorier les espèces est solution. Calculer leur concentration. Quel est le pH de la solution.

2. On mélange $V_1 = 20mL$ de la solution précédente et $V_2 = 40mL$ d'une solution de potasse de concentration $C_2 = 2.10^{-3}$ mol/L.

a. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution.

b. En déduire le pH de la solution.

Exercice 2

On fait dissoudre 448mL de chlorure d'hydrogène gazeux dans 250mL d'eau.

1. Calculer la concentration molaire Ca de la solution.

Le pH de la solution est 1,1. Montrer que HCl est un acide fort.

2. On dilue 4 fois la solution précédente.

a. Quel est le volume d'eau ajouté ?

b. Quel est le pH de la solution diluée ?

Exercice 3

On mélange $V_a = 60mL$ d'acide chlorhydrique de concentration 2.10_{-2} mol/L et $V_b = 40mL$ de soude de concentration $C_b = 1,5.10^{-2}$ mol/L.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.
2. Quelle est la nature de la solution finale ?
3. Calculer le pH du mélange ainsi que les concentrations des différentes les espèces en solution.

Exercice 4

On considère de l'eau pure à 90°.

1. Calculer le pKe sachant que $Ke = 2,5.10^{-13}$.
2. Ecrire l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.
3. Calculer les concentrations molaires des ions présents.
4. Quel est le pH de l'eau à cette température ?
5. Une solution aqueuse à pH = 7 à cette température. Est- elle acide, neutre ou basique ?

Exercice 5

On considère le tableau suivant

Température (°C)	15°	20°	25°	30°	35°	40°	80°
pKe	14,3	14,2	14	13,8	13,7	13,5	12,6
Ke (10^{-14})							
pH							

1. Compléter le tableau
2. Tracer le graphe $pH = f\left(\frac{1}{T}\right)$, T en °K.
3. En déduire la température pour laquelle le pH de l'eau pure est 6,6.

Exercice 6

Partie A

Une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) de concentration molaire $C_1 = 3.10^{-3}$ mol/L à u pH = 1,5.

1. Montrer que l'acide nitrique est un acide fort. En déduire l'équation de sa réaction avec l'eau.
2. Donner les espèces chimiques en solution concentrations molaires.

Partie B

Un flacon d'acide chlorhydrique commercial porte les indications suivantes : degrés de pureté 36%

Formule chimique : HCl ;

Masse molaire : M = 36,5 g/mol ;

Masse volumique $\rho = 1190 Kg/m^3$

1. Calculer la concentration Ca dc la solution commerciale.
2. On prélève un volume Va = 4,2mL de la solution commerciale que l'on verse dans une fiole jaugée de 500mL que l'on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

Nommer l'opération effectuée et calculer la concentration molaire C de la solution préparée.

Partie C

On réalise maintenant le mélange de $V_1 = 20mL$ d'acide nitrique concentration molaire $C_1 = 3.10^{-2}$ mol/L et $V_2 = 30mL$ d'une solution d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire inconnue C_2. Le pH du mélange est 1,8.

1. Donner les espèces chimiques dans le mélange et calculer les concentrations.
2. Déterminer la valeur de C_2.

Partie D

Au mélange précédent ; on ajoute V_b = 50mL d'une solution d'hydroxyde de calcium de concentration C_b = 4.10-2 mol/L.

1. Donner les espèces chimiques dans le mélange et calculer les concentrations molaires.
2. Quel est le pH du mélange.

Exercice 7

Dans un laboratoire, 5 béchers numérotés de 1 à 5 contiennent chacun le même volume de 5 solutions différentes de même concentration C = 10^{-1}mol/L qui peuvent être :

(A) – Ammoniac

(B) = Acide méthanoïque

(C) = Hydroxyde de sodium

(D) = Chlorure de sodium

(E) = Acide chlorhydrique.

Pour identifier les solutions, on mesure le pH de chacune d'elle à 25°C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci – dessous. En justifiant, compléter le tableau par les lettres A, B, C, D et E.

Bécher N°	1	2	3	4	5
pH	13	11,9	1	2,4	7
Solution					

Exercice 8

On considère une solution aqueuse de chlorure d'ammonium de concentration 0,01mol/L. Son pH vaut 5,6 à 25°C. Le chlorure d'ammonium NH_4Cl est un composé ionique.

1. Ecrire l'équation de sa dissociation dans l'eau.
2. La solution d'ions ammonium est – elle acide ? ou basique ? justifier.
3. Montre qu'il est faible.
4. Ecrire l'équation de sa réaction de l'ion ammonium avec l'eau sachant qu'il donne l'ammoniac.
5. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution de chlorure d'ammonium.

Exercice 9

1. Le tableau ci – dessous indique le pH de 4 solutions S_1, S_2, S_3 et S_4 préparées à partir de 2 solutions de 2 monoacides A_1H et A_2H de concentration respectives C_1 et C_2. S_3 et S_4 sont respectivement des solutions diluées de S_1 et S_2.

Solutions	S_1	S_2	S_3	S_4
pH	2,3	1,5	2,9	2,5

1.1. Montrer que l'un des deux acides est fort.

1.2. Préciser lequel.

1.3.Déterminer la concentration de cet acide.

2. L'acide faible utilisé est l'acide monochloroéthanoïque (ou monochloroacétique) CH_2COOH de concentration $C = 2{,}5.10^{-2}$mol/L.

2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de cet acide avec l'eau.

2.2. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques en solution.

2.3. Donner l'expression de la constante d'acidité Ka du couple auquel il appartient.

2.4. En déduire le pKa de ce couple.

3. Etablir la relation qui lie α, la concentration initiale de l'acide et la concentration en ion H_3O^+ dans la solution à l'équilibre.

4. Calculer α avant et après dilution. Conclure

Exercice 10

Trois solutions aqueuses ont un pH identique de valeur égale à 2,7.

La première est une solution de concentration molaire 0,005 mol/L d'acide monochloroéthanoïque.

La seconde est une solution de concentration molaire 0,25 mol/L d'acide éthanoïque.

La troisième est une solution de concentration molaire 0,002 mol/L d'acide chlorhydrique.

1. Calculer la concentration molaire des ions H_3O^+ dans ces solutions. A partir de ce résultat, classes ces trois acides par force croissante, en justifiant, le plus simplement possible, cette classification.

2. Calculer le pKa de l'acide monochloroéthanoïque.

3. On rappelle que le pKa de l'acide éthanoïque a pour valeur 4,8. Le comparer au pKa de l'acide monochloroéthanoïque. Ce résultat est il en accord avec le classement établi à la première question ? Ecrire la formule développée de l'acide monochloroéthanoïque, et dire l'influence, sur ses propriétés acides, de la présence de l'atome de chlore dans la molécule.

Exercice 11

Deux solutions S1 et S2, l'une d'acide chlorhydrique et l'autre d'acide monochloroéthanoïque, sont contenues dans des flacons dépourvus d'étiquette.

Pour identifier, on réalise diverses expériences à 25°C :

a. On mesure leur pH :

Pour S1 : pH = 2,15 et pour S2 : pH = 2,70.

b. On dose Va = 10cm3 de chaque solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration Cb.

L'équivalence est atteinte pour un volume versé égal à Vb = 50 cm3 pour S1 et Vb = 2 cm3 pour S2.

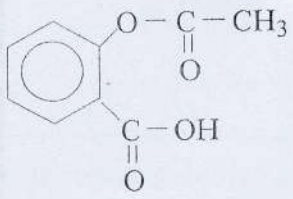
c. On dilue dix fois chacune des deux solutions et on mesure le pH :

Pour S_1' : pH = 2,70 et S_2' : pH = 3,70

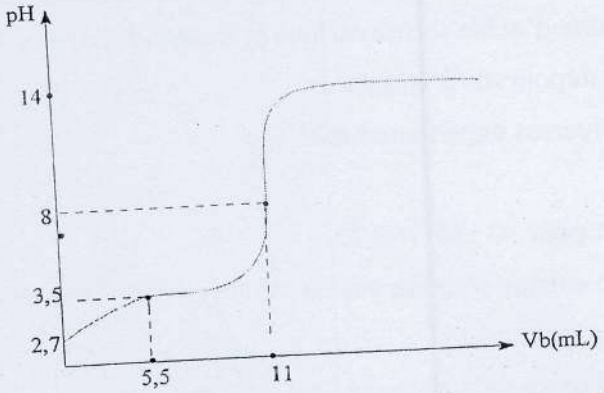
1. Identifier les solutions.
2. Calculer les concentrations de la solution d'acide chlorhydrique, de la solution d'hydroxyde de sodium et de la solution d'acide monochloroéthanoïque.
3. Quelle est la base conjuguée de l'acide monochloroéthanoïque ? Calculer le pKa du Couple.

Exercice 12

L'acide acétylsalicylique connu sous le nom d'Aspirine a pour formule :



1. Quelles sont les fonctions organiques que possède ce corps ? Ecrire sa formule brute et calculer sa masse molaire moléculaire.
2. On dissout un comprimé d'Aspirine dans de l'eau distillée. Celui – ci n'étant pas entièrement soluble, on filtre pour obtenir une solution A. On dose 100 mL de solution A à l'aide d'une solution B d'hydroxyde de sodium décimolaire (le milieu étant très dilué, seules les réactions acido – basiques sont à prendre en considération). On suit l'évolution du pH au cours de la réaction, la température du milieu réactionnel étant voisine de 25°C, et on obtient la courbe suivante :



a. L'acide acétylsalicylique est un acide fort ou faible ? Ecrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

b. Déduire de la courbe obtenue le pKa du couple acide/base ainsi mis en évidence, la concentration molaire de la solution A, ainsi que la masse d'acide acétylsalicylique introduit dans 100 mL de cette solution.

c. Déterminer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution A à une température voisine de 25°C.

On donne : C =12 $g.mol^{-1}$; H = 1 $g.mol^{-1}$; O = 16 $g.mol^{-1}$.

3. Déterminer les concentrations de toutes les espèces chimiques dans la solution.

a. A pH = 3,5

b. A pH = 8

Exercice 13

Une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 de concentration 0,1mol/L à un pH égale à 11,1.

1. Montrer que NH_3 est une base faible.
2. Ecrire l'équation bilan de sa réaction sur l'eau.
3. Calculer les concentrations molaires volumiques des différentes espèces présentes dans la solution à l'équilibre.

SOLUTIONS

Exercice_1

1. a. La masse de soude

$n = nM$

Recherche de n

$C = \frac{n}{V} \quad \Rightarrow \quad n = CV$

$m = CVM$

Applications numériques

$\begin{cases} C = 4{,}5.10^{-3}\ mol/L \\ V = 500\,mL = 5.10^{-1}\ L \\ M = 40\ g/mol \end{cases}$

$\boxed{m = 0{,}09\ g}$

b. Inventaire

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

Les espèces en solution sont Na^+, OH^-, H_3O^+ (ultra minoritaire)

Calculons leurs concentrations

$[Na^+] = C_b = [NaOH] = 4{,}5.10^{-3}\ mol/L$

$[OH^-] = [Na^+] = 4{,}5.10^{-3}\ mol/L$

$[H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4{,}5.10^{-3}} = 2{,}22.10^{-12}\ mol/L$

Le pH de la solution

$pH = -\log[H_3O^+]$

Application numérique

$pH = -\log(2{,}22.10^{-2})$

$pH = 11{,}65$

2. a. Calculons les concentrations

Mélange de solutions de NaOH et KOH

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$

$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$

Les espèces en solution sont Na^+, OH^-, K^+, H_3O^+ (ultra minoritaire)

$$[Na^+] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\begin{cases} C_1 = C = 4{,}5.10^{-3}\ mol/L \\ V_1 = 20\ mL \\ V_2 = 40\ mL \end{cases}$$

$$[Na^+] = \frac{4{,}5.10^{-3} \times 20}{60}$$

$$[Na^+] = 1{,}5.10^{-3}\ mol/L$$

$$[K^+] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\begin{cases} C_2 = C = 2.10^{-3}\ mol/L \\ V_1 = 20\ mL \\ V_2 = 40\ mL \end{cases}$$

$$[K^+] = \frac{2.10^{-3} 40}{60}$$

$$[K^+] = 1{,}33.10^{-3}\ mol/L$$

$[OH^-] = [K^+] + [Na^+] + [H_3O^+]$; *H_3O^+ (ultra minoritaire)*

$$[OH^-] \approx [K^+] + [Na^+] = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[OH^-] \approx 2{,}83.10^{-3}\ mol/L$$

$$[H_3O^+] = \frac{Ke}{[OH^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{2{,}83.10^{-3}} = 3{,}53.10^{-12}\ mol/L$$

Déduction du pH

$$pH = -\log[H_3O^+] = 11{,}45$$

Exercice 2

1) $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

En solution : OH^-, H_3O^+, Cl^-

La concentration :

$$[HCl] = \frac{n}{V}$$

$$n = \frac{V_A}{V_m} \Rightarrow [HCl] = \frac{V_A}{V_m \cdot V}$$

$$[HCl] = \frac{448}{22,4 \times 250} = 0,08\ mol/L$$

$$[HCl] = 0,08\ mol/L = Ca$$

Montrons que HCl est un acide fort

$$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$[H_3O^+] = Ca$ *: alors HCl est un acide fort*

a. le volume d'eau ajouté :

On a dilué 4 fois signifie que $V' = 4V$

V ajouté $= Ve = 4V - V = 3V$

$Ve = 3V = 750\ mL$

b. Le pH de la solution diluée :

$$pH' = -\log Ca'$$

$$Ca' = \frac{Ca}{4} = 0,02\ mol/L$$

$$pH' = -\log(0,02) = 1,69$$

$$\boxed{pH' = 1,69}$$

Exercice 3

1. Equation de la réaction

$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$

2. La nature de la solution finale :

$n(H_3O^+) = C_a V_a = 2.10^{-2} \times 6.10^{-2}$

$n(H_3O^+) = 1,2.10^{-3}\ mol/L$

$n(OH^-) = C_b V_b = 1,510^{-2} \times 4.10^{-2}$

$n(OH^-) = 0,6.10^{-3}\ mol/L$

$n(H_3O^+) \succ n(OH^-)$

Donc la solution finale est acide

3. Le pH de la solution

$pH = -\log[H_3O^+]_{excès}$

$[H_3O^+] = \dfrac{n(H_3O^+)_{excès}}{Va + Vb}$

$n(H_3O^+)_{excès} = 1,2.10^{-3} - 0,6.10^{-3} = 0,6.10^{-6}$

$[H_3O^+]_{excès} = \dfrac{0,6.10^{-3}}{0,1} = 6.10^{-3}\ mol/L$

$pH = -\log(6.10^{-3})$

$\boxed{pH = 2,22}$

Les concentrations des espèces en solution

En solution il y a : H_3O^+, OH^-, Na^+, Cl^-.

$[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$

$[OH^-] = 1,66.10^{-2}\ mol/L$

$[Na^+] = \dfrac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \dfrac{1,5.10^{-2} \times 40}{100}$

$[Na^+] = 6.10^{-3}\ mol/L$

$[Cl^-] = \dfrac{C_a V_a}{V_a + V_b} = \dfrac{2.10^{-2} \times 60}{100}$

$[Cl^-] = 12.10^{-3}\ mol/L$

Exercice 4

1. **La valeur du pKe**

$pKe = -\log Ke = -\log 2{,}5.10^{-13} = 12{,}60$

$\boxed{pKe = 12{,}60}$

2. **Equation de l'autoprotolyse**

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

3. **Les concentrations molaires des ions.**

Les espèces en solution sont H_3O^+ et OH^-

$[H_3O+] = [OH^-] = \sqrt{Ke} = \sqrt{12{,}5.10^{-13}} = 5.10^{-7}\ mol/L$

4. **Le pH de l'eau à cette température**

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 5.10^{-7} = 6{,}30$

$\boxed{pH = 6{,}30}$

5. **Le pH = 7 : la solution est basique.**

Exercice 5

Complétons

Température (°C)	15°	20°	25°	30°	35°	40°	80°
pKe	14,3	14,2	14	13,8	13,7	13,5	12,6
Ke	5.10^{-15}	$6{,}3.10^{-15}$	10^{-14}	$1{,}5.10^{-14}$	2.10-14	$3{,}16.10^{-14}$	$2{,}5.10^{-13}$
pH	7,15	7,10	7	6,91	6,83	6,75	6,30

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\sqrt{Ke}$ $\quad Ke = 10^{-pKe}$

Exercice 6

Partie A

1. **Démontrons :**

HNO_3 est un acide fort si et seulement si $[HNO_3] = [H_3O^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,5} = 3.10^{-2}\ mol/L$

$[HNO_3] = 3.10^{-2}\ mol/L$

$C_0 = [H_3O^+]$ *alors* HNO_3 *est un acide fort.*

Déduction

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+$$

2. Les espèces chimiques en solution sont : H_3O^+, OH^-, NO_3^-

Les concentrations

$[H_3O^+] = 3.10^{-2}\ mol/L$

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3.10^{-2}} = 3{,}33.10^{-13}\ mol/L$$

EN

$[NO_3^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$, OH^- *étant ultra minoritaire*

$[NO_3^-] = [H_3O^+] = 3.10^{-2}\ mol/L$

Partie B

1. Les concentrations de la solution commerciales

$$Ca = \frac{m(HCl)}{V} \quad \Rightarrow \quad n(HCl) = \frac{m(HCl)}{M(HCl)}$$

$$n(HCl) = \frac{36}{100} m$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \Rightarrow \quad m = \rho \times V$$

$$n(HCl) = \frac{36}{100} \cdot \rho \cdot V$$

$$n(HCl) = \frac{36\rho V}{100M} \Rightarrow Ca = \frac{36\rho V}{100MV} = \frac{36\rho}{100M}$$

$$Ca = 0{,}36\frac{\rho}{M} \Rightarrow Ca = 0{,}36 \times \frac{1190}{36{,}5}$$

$Ca = 11{,}74\ mol/L$

2. *La concentration molaire de C de la solution préparée*

Il y a dilution alors $CaVa = CV$

$$C = \frac{CaVa}{V}$$

AN

$$\begin{cases} Ca = 11{,}7\ mol/L \\ Va = 4{,}2\ mL \\ V = 500\ mL \end{cases}$$

$$C = \frac{11{,}74 \times 4{,}2}{500}$$

$$C = 0{,}1\ mol/L$$

Partie C

Mélange de V1 = 20 mL de HNO_3 et Va = 30 mL de HCl

1. Les espèces en solution sont H_3O^+, OH^-, NO_3^-, Cl^-

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,8} = 0{,}015\,mol/L$$

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{0{,}015} = 6{,}67.10^{-13}\,mol/L$$

$$[NO_3^-] = \frac{n(NO_3^-)}{Vt} = \frac{C_1V_1}{V_1+V_2} = \frac{3.10^{-2} \times 20}{50} = 0{,}012\,mol/L$$

EN

$$[NO_3^-] + [OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+]$$

$$[Cl^-] = [H_3O^+] - [NO_3^-] = 0{,}015 - 0{,}012$$

$$[Cl^-] = 3.10^{-3}\ mol/L$$

2. La valeur de C_2

$$[Cl^-] = \frac{C_2V_2}{V_1+V_2} \Rightarrow C_2 = \frac{[Cl^-] \times (V_1+V_2)}{V_2}$$

$$C_2 = \frac{3.10^{-3} \times 50}{30} = 5.10^{-3}\ mol/L$$

$$C_2 = 5.10^{-3}\ mol/L$$

Partie D

1. Les espèces chimiques dans le mélange : H_3O^+, OH^-, NO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}

Les concentrations

$$[Cl^-] = \frac{C_2V_2}{V_1+V_2+V_3} = \frac{5.10^{-3}\times 30}{50+50} = 0{,}0015\ mol/L$$

$$[Cl^-] = 0{,}0015\ mol/L$$

$$[NO_3^-] = \frac{C_1V_1}{V} = \frac{3.10^{-3}\times 20}{100} = 6.10^{-3}\ mol/L$$

$$[NO_3^-] - 6.10^{-3}\ mol/L$$

$$[Ca^{2+}] = 2.10^{-2}\ mol/L$$

OH^- est ultra minotaire dans le mélange précédent donc il est apporté par $Ca(OH)_2$.

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$[OH] = 2[Ca^{2+}] = 4.10^{-2}\ mol/L$$

EN

$$[NO_3^-] + [OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+] + 2[Ca^{+2}]$$

$$[H_3O^+] = -2[Ca^{+2}] + [OH^-] + [Cl^-] + [NO_3^-]$$

$$[H_3O^+] = 0{,}0015 + 6.10^{-2} = 7{,}5.10^{-3}\ mol/L$$

2. *Le pH du mélange*

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Nature du mélange

$[OH^-] > [H_3O^+]$ *alors la solution finale est basique*

$$[OH^-]_{excès} = 4.10^{-2} - 7{,}5.10^{-3} = 0{,}0325\ mol/L$$

$$pH = 14 + \log(0{,}0325)$$

$$pH = 12{,}5$$

Exercice 7

Complétons le tableau suivant

A concentration égale, la solution la plus acide est celle qui à le plus petit pH.

Ainsi la solution la plus acide étant E alors le bécher n°3 contient E.

La solution D est neutre alors son pH = 7

D est le bécher n°5

La solution C est le bécher n°1

L'acide méthanoïque est plus acide que l'ammoniac alors B correspond au n°4.

A est le bécher 2.

Becher N°	1	2	3	4	5
pH	13	11,9	1	2,4	7
Solution	NaOH	NH_3	HCl	HCOOH	NaOH

Exercice 8

1. L'équation de dissociation

$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$

2. Nature de la solution

La solution est acide car à 25°C le pH < 7

3. Démontrons qu'il est faible.

Il est faible si seulement si $C_a \succ [H_3O^+]$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6}$

$[H_3O^+] = 2,61.10^{-6}\ mol/L$

$C_a \succ\succ [H_3O^+]$ *alors* NH_4^+ *est un acide très faible.*

4. Equation de la solution :

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

5. Concentration des espèces chimiques en solution

Les espèces chimiques en solution sont : NH_4^+, H_3O^+, NH_3, Cl^-

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,6} = 2,51.10^{-6}\ mol/L$

$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{5,6}} = 3,98.10^{-9}\ mol/L$

$[Cl^-] = [NH_4^+] = 10^{-2}\ mol/L$

<u>EN</u>

$[NH_4^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$

$[NH_4^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [H_3O^+]$

OH est ultra minoritaire

$[NH_4^+] = [Cl^-] - [H_3O^+]$

$[NH_4^+] = 10^{-2} - 2{,}5.10^{-6} \approx 10^{-2}$

$[NH_4^+] = 10^{-2}\ mol/L$

ECM

$[NH_4^+]_0 = [NH_4^+]_r + [NH_3]$

$[NH_3] = [NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_r$

$= [NH_4^+]_0 - [Cl^-] + [H_3O^+]$

$[NH_3] = [H_3O^+] = 2{,}51.10^{-6}\ mol/L$

$[H_3O^+] = 2{,}51.10^{-6}\ mol/L$

$$pKa = pH - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]_r}$$

$$pKa = 5{,}6 - \log \frac{2{,}51.10^{-6}}{10^{-2}}$$

$\boxed{pKa = 9{,}2}$

Exercice 9

*1.1. **Démontrons***

Lorsqu'on dilue 10 fois un acide fort son pH augmente de 1.

$\Delta pH_1 = pH_3 - pH_1$

$\Delta pH_1 = 2{,}9 - 2{,}3 = 0{,}6$

$\Delta pH_2 = pH_4 - pH_2 = 1$

Alors S2 est un acide fort.

1.2. Précisons

Il s'agit de A_2H

1.3. Concentration de l'acide fort

$Ca_2 = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,5}$

$Ca_2 = 3{,}16.10^{-2}\ mol/L$

2.1. Equation de la réaction

$CH_2Cl - COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_2Cl - COO^- + H_3O^+$

2.2. Les concentrations

Les espèces en solution : $CH_2Cl-COO^-$, H_3O^+, $CH_2Cl-COOH$, OH^-.

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 5{,}01.10^{-3}\ mol/L$

$[OH^-] = \dfrac{10^{-14}}{5{,}01.10^{-3}} = 2{,}01.10^{-12}\ mol/L$

EN

$[CH_2Cl-COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

OH^- est ultra minoritaire

$[CH_2Cl-COO^-] \approx [H_3O^+]$

$[CH_2Cl-COO^-] = 5{,}01.10^{-3}\ mol/L$

ECM

$[CH_2Cl-COOH]_0 = [CH_2Cl-COOH]_r + [CH_2Cl-COO^-]$

$[CH_2Cl-COOH]_r = [CH_2Cl-COOH]_0 - [CH_2Cl-COO^-]$

$[CH_2Cl-COOH]_r = 2.10^{-2}\ mol/L$

2.3. Expression de Ka

$ka = \dfrac{[CH_2Cl-COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_2Cl-COOH]_r}$.

2.4. $pKa = -\log Ka$

Exercice 10

Trois solutions ont même pH = 2,7

$$\begin{cases} C_1 = 5.10^{-3}\ mol/L & (CH_2Cl-COOH) \\ C_2 = 1{,}25\ mol/L & (CH_3-COOH) \\ C_3 = 2.10^{-3}\ mol/L & (HCl) \end{cases}$$

1. Concentration molaire de H_3O^+

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 2.10^{-3}\ mol/L$

Classement

A pH égal, l'acide le plus faible est celui dont la concentration est grande

$C_2 \succ C_1 \succ C_3$: $CH_3 - COOH \prec CH_2Cl - COOH \prec HCl$

2. Le pKa de $CH_2Cl - COOH$

$$pKa = pH - \log \frac{[CH_2Cl - COOH]}{[CH_2Cl - COO^-]}$$

$$[CH_2Cl - COO^-] \approx [H_3O^+]$$

$$[CH_2Cl - COO^-] = 2.10^{-3}\ mol/L$$

$$[CH_2Cl - COOH]_r = [CH_2Cl - COOH]_0 - [CH_2Cl - COO^-]$$

$$[CH_2Cl - COOH]_r = 5.10^{-3} - 2.10^{-2} = 3.10^{-3}\ mol/L$$

$$pKa = 2,7 - \log \frac{2.10^{-3}}{3.10^{-3}} = 2,9$$

$\boxed{pKa = 2,9}$

3. Comparaisons

$pKa_1 \prec pKa_2$: l'acide éthanoïque est donc plus faible que l'acide monochloroéthanoïque. Ces deux acides sont des acides faibles, donc plus faibles que l'acide chlorhydrique qui est un acide fort. On retrouve bien le classement du 1.

La seule différence entre les deux molécules d'acides monochloroéthanoïque et éthanoïque est la présence d'un atome de chlore substitué à un atome de d'hydrogène. L'atome de chlore rend l'acide monochloroéthanoïque plus fort que l'acide éthanoïque.

Exercice 11

2 solutions S1 et S2 à 25°C

a) $\begin{cases} pH_1 = 2,15 \\ pH_2 = 2,70 \end{cases}$

b) Dosage

$\begin{cases} Vb_1 = 50\,cm^3 \\ Vb_2 = 2\,cm^3 \end{cases}$

c) Dilution 10 fois

$\begin{cases} pH_1 = 2,70 \\ pH_2 = 3,70 \end{cases}$

Identifications

Méthode (1)

Avant dilution

$[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 7{,}1.10^{-3}\ mol/L$

$[H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 2.10^{-3}\ mol/L$

Après dilution

$[H_3O^+]_1 = 2.10^{-3}\ mol/L$

$[H_3O^+]_2 = 2.10^{-4}\ mol/L$

Pour un acide fort $Ca = [H_3O^+]$

Quand on dilue 10 fois on aura

$Ca' = [H_3O^+] = \frac{Ca}{10}$

$\frac{[H_3O^+]_1}{10} = 7{,}1.10^{-4} \neq 2.10^{-3}$

$\frac{[H_3O^+]_2}{10} = 2.10^{-4} = [H_3O^+]_2$

Donc l'acide fort est S2

Méthode 2

Pour un acide fort $\Delta pH = 1$ *après une dilution de 10 fois*

1. La variation du pH après dilution de 10 fois est :

Pour S1 : $\Delta pH_1 = pH_1' - pH_1 = 0{,}55$

Pour S2 : $\Delta pH_2 = pH_2' - pH_2 = 1$

Alors S2 est l'acide fort

2. Calculons les concentrations

- *De S2 :* $Ca_2 = [H_3O^+]_2 = 2.10^{-3}\ mol/L$

A l'équivalence $Ca_2Va = CbVb_2$

$Cb = \frac{2.10^{-3} \times 10}{2} = 10^{-2}\ mol/L$

- *De S1 :* $Ca_1Va = CbVb_1$

$$Ca_1 = \frac{CbVb_1}{Va} = \frac{10^{-2} \times 50}{10}$$

$Ca_1 = 5.10^{-2}\ mol/L$

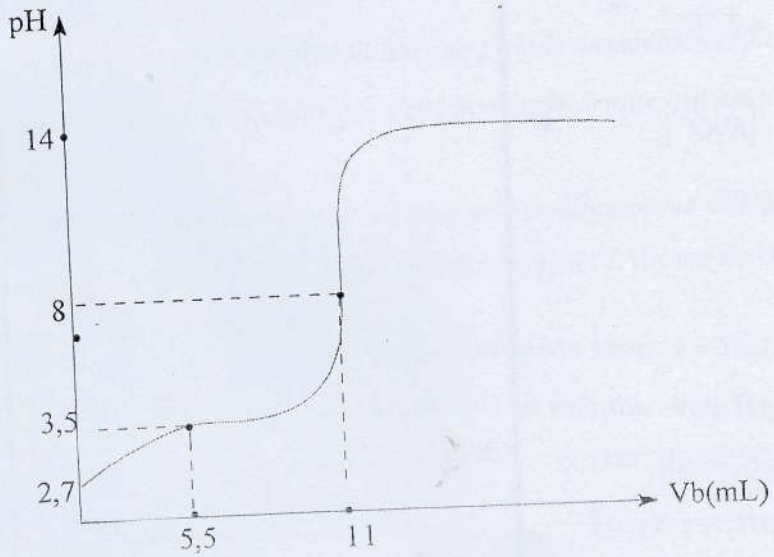
3. $CH_2Cl - COOH$

Base conjuguée :

$CH_2Cl - COO^-$ *: ion chloroéthanoate*

$$pKa = pH - \log\frac{[CH_2Cl - COOH]}{[CH_2Cl - COO^-]} = 2,9$$

Exercice 12



1. Les fonctions chimiques

Ce sont la fonction ester et la fonction acide carboxylique.

Formule brute de l'aspirine : $C_9H_8O_4$; $M = 180g/mol$

2.a. L'acide acétylsalicylique est un acide faible.

L'équation de la dissociation :

$$C_9H_8O_4 + H_2O \rightleftharpoons C_9H_7O_4^- + H_3O^+$$

b. Couple acide / base : $C_9H_8O_4/C_9H_7O_4^-$

Le pKa du couple :

$E\begin{cases} x_E = 11 \\ y_E = pH = 8 \end{cases}$ $E_{\frac{1}{2}}\begin{cases} x = \dfrac{11}{2} = 5,5 \\ y = pKa = 3,5 \end{cases}$

$\boxed{pKa = 3,5}$

Concentration de la solution A

A l'équilibre $C_A V_A = C_B V_B$

$$C_A = \frac{C_B V_B}{V_A}$$

$$\begin{cases} C_B = 10^{-1}\ mol/L \\ V_B = 11\ mL \\ V_A = 100\ mL \end{cases}$$

$\boxed{C_A = 11.10^{-3}\ mol/L}$

La masse d'acide en solution : $m_A = n_A M_A$; $n_A = C_A V = 11.10^{-3} \times 0,1 = 1,1.10^{-3}\ mol$

$m_A = 1,1.10^{-3} \times 180$

$\boxed{m_A = 0,20g}$

*c. **Concentration molaires de toutes les espèces***

Dans la solution de A il y a H_3O^+, OH^-, $C_9H_7O_4^-$ *et* $C_9H_8O_4$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,77} = 1,7.10^{-3}\ mol/L$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,7.10^{-3}} = 5,9.10^{-12}\ mol/L$$

EN

$[C_9H_7O_4^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

OH^- est ultra minoritaire

$[C_9H_7O_4^-] \approx [H_3O^+] = 1,7.10^{-3}\ mol/L$

ECM

$[C_9H_8O_4]_0 = [C_9H_7O_4^-] + [C_9H_8O_4]$

$[C_9H_8O_4]_r = 9,3.10^{-3}\ mol/L$

3. Déterminons les concentrations de toutes les espèces

a) pH = 3,5

Dans la solution il y H_3O^+, OH^-, $C_9H_7O_4^-$, $C_9H_8O_4$ *et* Na^+

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,5} = 3,16.10^{-4}\ mol/L$

$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{3,16.10^{-4}} = 3,16.10^{-11}\ mol/L$

$[Na^+] = \frac{C_B \frac{VB}{2}}{V_A + \frac{VB}{2}} = \frac{10^{-1} \times 5,5}{105,5} = 5,2.10^{-3}\ mol/L$

EN

$[Na^+] + [H_3O^+] = [C_9H_7O_4^-] + [OH^-]$

$[C_9H_7O_4^-] = [Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-]$

$pH = pKa \Rightarrow [C_9H_8O_4]_r = 5,51.10^{-3}\ mol/L$

b. A pH = 8

$[H_3O^+] = 10^{-8}\ mol/L$

$[OH^-] = 10^{-6}\ mol/L$

$[Na^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} = 9,9.10^{-3}\ mol/L$

EN

$[C_9H_7O_4^-] = [Na^+] + [H_3O^+] - [OH^-] = 9,9.10^{-3}\ mol/L$

ECM

$[C_9H_8O_4]_0 = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} = \frac{11.10^{-3} \times 100}{14} = 9,9.10^{-3}\ mol/L$

$[C_9H_8O_4]_r = [OH^-] - [H_3O^+] = 10^{-6} + 10^{-8} = 9,9.10^{-7}\ mol/L$

Vérifions

$pKa = 8 - \log \frac{9,9.10^{-3}}{9,9.10^{-7}} = 4$

QUESTION_1

VITESSES D'APPARITION ET DE DISPARITION D'UN CORPS

1. Définir :

La cinétique chimique, une réaction chimique, une réaction rapide, une réaction infiniment lente, une lente, un mélange stœchiométrique, une réaction totale, le réactif limitant, un facteur cinétique, le temps de demi – réaction.

2. Définir et exprimer les vitesses d'apparition et de disparition d'un corps.

3. Citer les trois facteurs cinétiques et indiquer leur influence sur la vitesse d'une réaction chimique.

QUESTION_2

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1. Définir la vitesse d'une réaction chimique ; donner son expression globale puis son expression selon Vant' Hoff.

2. Définir l'ordre et la moléculârité d'une réaction chimique.

Etablir la loi de variation de la concentration puis l'expression du temps de demi-réaction :

2.1. D'une réaction d'ordre 1.

2.2. D'une réaction d'ordre 2.

Reprendre les questions 2.1 et 2.2 pour la pression.

Comment déterminer expérimentalement qu'une réaction est d'ordre 1, d'ordre 2 ?

QUESTION_3

ESTERIFICATION ET HYDROLYSE

1. Quelles sont les méthodes cinétiques d'études d'une réaction chimique

2. Estérification :

2.1. Etude expérimentale et caractéristiques

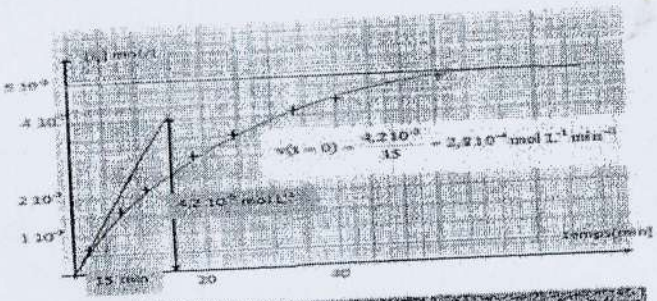
2.2. Citer les facteurs de l'estérification ; indiquer leurs influences sur la vitesse de la réaction.

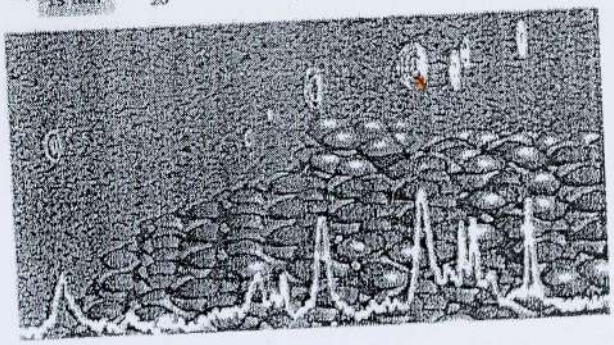
2.3. a. Définir : la limite et un facteur de limite ;

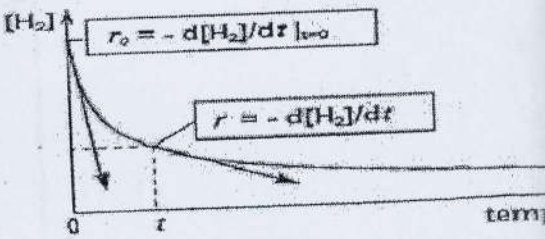
b) Citer les facteurs de limite de l'estérification ; donner leur expérience.

3. Hydrolyse : (même questions que pour l'estérification).

CINETIQUE CHIMIQUE







$$A \xrightarrow{k_d} 2\, I^{\bullet}$$

$$I^{\bullet} + M \xrightarrow{k_a} R_1^{\bullet}$$

$$R_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_2^{\bullet}$$

$$R_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_3^{\bullet}$$

$$R_n^{\bullet} + R_m^{\bullet} \xrightarrow{k_t} Rn +$$

QUESTION_4

CATALYSE ET MECANISME REACTIONNEL

1. Catalyse :

1.1. Définir la catalyse et les différents types de catalyse.

1.2. Donner les caractères communs des catalyseurs.

1.3. Donner les caractères distinctifs des catalyseurs.

2. Mécanisme réactionnel :

2.1. Définir un centre actif, une réaction simple, une réaction complexe, une réaction en chaîne, le mécanisme réactionnel, une réaction photochimique, une réaction thermochimique.

2.2. A l'aide d'exemples, détailler les différentes phases d'une réaction en chaine.

Réponses :

Question _ 1

VITESSES D'APPARITION ET DE DISPARITION D'UN CORPS

1. Définitions

- **La cinétique chimique :** Est l'étude de l'évolution des réactions chimiques au cours du temps.
- **Une réaction chimique :** Est une transformation au cours de la quelle des espèces chimiques appelées réactifs disparaissent pour donner des nouvelles espèces appelées produits.

* **L'équation bilan d'une réaction chimique :** est la traduction mathématique à l'aide des symboles de cette réaction.

Exemple : l'équation de la réaction entre A et B s'écrit :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

A et B sont les réactifs
C et D sont les produits
a, b, c, d sont les coefficients stéochiométriques

* **Un mélange stœchiométrique :** est un mélange des réactifs A et B dans les proportions telles que

$$\boxed{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}}$$

- Dans le cas d'une réaction totale A et B sont consommés totalement et on aura :

$$\boxed{\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}}$$ **Relation stœchiométrique**

* Le réactif limitant est le réactif en défaut ; c'est le réactif B tel que :

$$\boxed{\frac{n_B}{b} < \frac{n_A}{a}}$$

A l'issu d'une réaction totale le composé B est entièrement consommé, alors que A demeure en excès :

$$\boxed{\frac{n_B}{b} = \frac{n_A}{a}(disp.) = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}}$$

* **Une réaction totale :** est une réaction à l'issue de laquelle l'un au moins des réactifs est totalement consommé.

* **Une réaction limitée :** est une réaction qui, à un moment donné n'évolue plus même si tous les réactifs ne sont pas consommés.

* **Une réaction exothermique :** est réaction qui dégage de la chaleur.

* **Une réaction athermique :** est une réaction qui se passe à température constante.

* **Une réaction endothermique :** est une réaction qui consomme de la chaleur.

- **La vitesse d'une réaction chimique :** est l'évolution de cette réaction au cours du temps. Elle s'exprime en mol/L/s ou en $mol.L^{-1}.min^{-1}$.

NB : 1 $mol.L^{-1}.s^{-1}$ = 60 $mol.L^{-1}.min^{-1}$.

* Les réactions chimiques sont classées en fonction de leur vitesse en réactions : rapides, lentes infiniment lentes.

* **Une réaction rapide :** est une réaction qui se produit dès la mise en contact des réactifs.

Exemple : les réactions de précipitation, de combustion.

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

* **réaction infiniment lente :** C'est une réaction qui, bien que possible ne se produit jamais à température ambiante. Elle peut durer plusieurs années et même plusieurs siècles.

Exemple : la synthèse de l'eau

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

* **Une réaction lente :** est une réaction qui se produit progressivement ; elle peut durer plusieurs minutes ou même plusieurs heures.

Exemples de réactions lentes utiles

*** l'estérification :**

$$CH_3-COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$$

$t = 0$	n_0	n_0	0	0
$t \neq 0$	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

*** Saponification**

$$CH_3-COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3-COO^- + C_2H_5OH$$

$t = 0$	n_0	n_0	0	0
$t \neq 0$	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

*** l'hydrolyse du saccharose**

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

*** la dismutation de l'eau oxygénée**

$$2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O$$

$t = 0$	n_0	0	0
$t \neq 0$	$n_0 - 2x$	x	2x

*** Réaction entre les ions iodures I^- et peroxodisulfates $S_2O_8^{2-}$**

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$$

$t = 0$	C_0	C_0'	0	0
$t \neq 0$	$C_0 - x$	$C_0' - 2x$	2x	x

*** l'oxydation énergétique de l'acide oxalique**

$$5\left\{ C_2H_2O_4 \longrightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \right.$$

$$2\left\{ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \right.$$

$$5\,C_2H_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

- **Le temps de demi – réaction** : est le temps au bout duquel la moitié des réactifs disparait.

. $\underline{à\ t_{1/2}}$: $C = \frac{C_0}{2}$

- **Un facteur cinétique :** est un facteur qui permet d'accélérer une réaction chimique.

Les facteurs cinétiques sont : *la température, la concentration et le catalyseur.*

- **Un catalyseur :** est une substance chimique qui accélère une réaction chimique tout en restant intacte après cette réaction.
- **La loi de transformation d'une réaction chimique :** c'est la loi de variation de la concentration des réactifs au cours du temps.
- **La molécularité d'une réaction simple :** est la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs. Elle ne dépense pas 3:

$$mA + nB \longrightarrow pC + qD$$

La molécularité est m + n

- **L'ordre d'une réaction simple :** est égale à la molécularité de cette réaction.
- **Les coefficients stœchiométriques :** ce sont les coefficients qui déterminent les proportions dans lesquelles la réaction est possible.
- **Une réaction d'ordre 1 :** est une réaction dont la molécularité est 1. Son temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale du réactif.
- **Une réaction d'ordre 2 :** est une réaction dont la molécularité est 2. Son temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration du réactif.

Réaction	Loi de transformation	Temps de demi-réaction	Constante k
D'ordre 1	$kt = \ln\frac{C_0}{C} \Rightarrow C = C_0 e^{-kt}$	$t_{1/2} = \ln\frac{2}{k}$	$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}\ \ (s^{-1})$
D'ordre 2	$kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$	$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)\ \ (L.mol^{-1}.s^{-1})$

4. Vitesses d'apparition ou de disparition d'un corps.

4.1. Vitesses d'apparition d'un corps :

- Vitesse moyenne d'apparition d'un corps : La vitesse d'apparition d'un corps entre 2 dates (t_1 et t_2) est le quotient de la variation de la concentration de ce corps entre t_1 et t_2 par la variation du temp

$\Delta t = t_2 - t_1$

$$v_c = \frac{[C]_{t2} - [C]_{t1}}{t_2 \quad t_1} \quad \text{mol/L/s}$$

- **La vitesse d'apparition d'un corps à une date t_1** : est le coefficient directeur de la tangent à la courbe d'apparition de ce corps au point d'abscisse t_1.

$$v_c = \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{t1} \quad ou \quad v = \tan\alpha \quad \text{mol/L/s}$$

2.2. Vitesses de disparition d'un corps

- **Vitesse moyenne de disparition d'un corps :** La vitesse de disparition d'un corps entre 2 dates (t_1 et t_2) est l'opposé du quotient de la variation de la concentration de ce corps entre t_1 et t_2 par la variation du temps $\Delta t = t_2 - t_1$

$$v_A = -\left(\frac{[C]_{t2} - [C]_{t1}}{t_2 - t_1}\right) \text{mol/L/s}$$

- **La vitesse de disparition d'un corps à une date t_1 :** est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe de disparition de ce corps au point d'abscisse t_1.

$$v_A = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t1} \quad ou \quad v = -\tan\alpha \text{ mol/L/s}$$

3. Vitesse d'une réaction chimique

La vitesse d'une réaction est l'évolution de cette réaction au cours du temps.

3.1. Expression de la vitesse globale d'une réaction

Par définition la vitesse globale de la réaction :

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \lambda C + \gamma D$$

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\lambda}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d[D]}{dt}$$

3.2. Expression de la vitesse selon Vant'Hoff

Selon Vant'Hoff la vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle aux concentrations des réactifs élevées à la puissance des coefficients stœchiométriques et à une constante k (constante de vitesse).

La vitesse de la réaction

$$mA + nB \longrightarrow pC + qD$$

$$\boxed{k = [A]^m [B]^n}$$

La constante de vitesse k dépend de la température

Réaction	Vitesse
D'ordre 1	$v = kC$
D'ordre 2	$v = kC^2$

NB : Influence des facteurs cinétiques

- **Influence de la température**

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température du milieu réactionnel.

Exemple :

La synthèse de l'eau, infiniment lente à la température ambiante devient explosive à 200°C.

- **Influence du catalyseur**

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec l'introduction d'un catalyseur dans le milieu réactionnel.

Exemple :

La synthèse de l'eau, infiniment lente devient explosive en présence de la mousse de platine.

- **Influence de la concentration**

La vitesse d'une réaction chimique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'un des réactifs.

Exemple :

la vitesse d'apparition ou de disparition d'un corps diminue au cours du temps. La vitesse maximale est la vitesse initiale.

Question _ 2

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1. Définition (voir cours)

2. Réaction d'ordre 1

2.1. Loi de variation de la concentration

Soit la réaction d'ordre 1 suivante :

	A	⟶ B	+ B'
A t = 0	C_0	0	0
A t ≠ 0	C_0 - x	x	x

La vitesse de cette réaction est :

$$\begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v = k[A] \end{cases} \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_{C_0}^{C} dt$$

$$-\ln[A]_{C_0}^{C} = kt$$

$$-(\ln C - \ln C_0) = kt$$

$$\ln C_0 - \ln C = kt$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

$$\frac{C_0}{C} = e^{kt} \Leftrightarrow C_0 = C e^{kt}$$

$$\boxed{C = C_0 e^{-kt}}$$ **La loi de transformation d'une réaction d'ordre 1**

- **Le temps de demi – réaction**

$$A\ t_{1/2} : C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = \ln 2$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

2.2. Loi de variation de la pression

		A	⟶	B	+	B'
A t = 0	P_0			0		0
A t ≠ 0	$P_0 - x = P$			x		x

La vitesse de cette réaction est :

$$\begin{cases} v = -\frac{1}{RT}\frac{dP_A}{dt} \\ v = \frac{k}{RT}P_A \end{cases} \Leftrightarrow -\frac{1}{RT}\frac{dP_A}{dt} = \frac{k}{RT}P_A$$

$$-\frac{dP_A}{P_A} = k\,dt$$

$$-\int_{P_0}^{P}\frac{dP_A}{P_A} = k\int_{P_0}^{P} dt$$

$$-\ln\left[P_A\right]_{P_0}^{P} = kt$$

$$-(\ln P - \ln P_0) = kt$$

$$\ln\frac{P_0}{p} = kt$$

$$\boxed{P = P_0 e^{-kt}}$$

Le temps demi – réaction

$$kt = \ln\frac{P_0}{p}$$

$$A\ t_{1/2} : P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = \ln\frac{P_0}{\frac{P_0}{2}} = \ln 2$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

Attention !

$t_1 \rightarrow C_1$ $\quad kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$

$t_2 \rightarrow C_2$

$$\begin{cases} kt_1 = \frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \Rightarrow \\ kt_2 = \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} \end{cases}$$

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}\right)$$

3. Réaction d'ordre 2

3.1. La loi de variation de la concentration

Soit la réaction d'ordre 2 :

	A	+	B	⟶	A'		B'
A t = 0	C_0		C_0		0		0
A t ≠ 0	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x

La vitesse de cette réaction est

$$\begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v = k[A][B] = k[A]^2 \end{cases} \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = kt$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = kt}$$ **La loi de variation de la concentration d'une réaction d'ordre 2**

Temps de demi - réaction

$$A\ t_{1/2} : C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = \frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = \frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_0}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{C_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

3.2. Loi de variation de la pression

	A	+	B	⟶	A'	+	B'
A t = 0	P_0		P_0		0		0
A t ≠ 0	$P_0 - x$		$P_0 - x = P$		x		x

La vitesse de cette réaction est

$$\begin{cases} v = -\dfrac{1}{RT}\dfrac{d(P_A)}{dt} \\ v = k\left(\dfrac{P_A}{RT}\right)\left(\dfrac{P_B}{RT}\right) = \dfrac{k}{RT^2}(P_A)^2 \end{cases}$$

$$-\frac{1}{RT}\frac{d(P_A)}{dt}=\frac{k}{(RT)^2}(P_A)^2$$

$$-\frac{d(P_A)}{dt}=\frac{k}{RT}(P_A)^2$$

$$-\frac{d(P_A)}{(P_A)^2}=\frac{k}{RT}dt$$

$$-\int_{P_0}^{P}\frac{d(P_A)}{(P_A)^2}=\frac{k}{RT}\int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{P}\right]_{P_0}^{P}=\frac{k}{RT}t$$

$$\left[\frac{1}{P}-\frac{1}{P_0}\right]=\frac{k}{RT}t$$

$$\boxed{kt=RT\left(\frac{1}{P}-\frac{1}{P_0}\right)}$$ **La loi de variation de la pression d'une réaction d'ordre 2**

Temps de demi-réaction

$$A\ t_{1/2}: P=\frac{P_0}{2}\ \Rightarrow\ kt_{1/2}=RT\left(\frac{1}{\frac{P_0}{2}}-\frac{1}{P_0}\right)$$

$$kt_{1/2}=RT\left(\frac{1}{P_0}\right)\ \Rightarrow\ t_{1/2}=RT\left(\frac{1}{kP_0}\right)$$

4. Comment démontrer qu'une réaction est d'ordre 1 ou d'ordre 2 ?

Pour démontrer qu'une réaction est d'ordre 1 ou d'ordre 2 on peut utiliser 3 méthodes

Méthode 1 : La plus utilisée

Elle consiste à calculer avec la formule correspondante à l'ordre demandé la constante de vitesse à chaque date. Si ces constantes sont sensiblement égales alors la réaction est de l'ordre demandé.

Pour montrer qu'une réaction est 1

$$kt=\ln\frac{C_0}{C}\ \Rightarrow\ k=\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$$

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \ln \frac{C_0}{C_1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2} \ln \frac{C_0}{C_2}$$

$$\vdots$$

$$k_n = \frac{1}{t_n} \ln \frac{C_0}{C_n}$$

Pour $k_1 = k_2 = \ldots = kn$ alors la réaction est d'ordre 1

$$k = \frac{k_1 + k_2 + \ldots + k_n}{n}$$

Pour une réaction d'ordre 2

$$kt = \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k_1 = \frac{1}{t_1}\left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2}\left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$\vdots$$

$$k_n = \frac{1}{t_n}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_0} \right)$$

Pour $k_1 = k_2 = \ldots = kn$ alors la réaction est d'ordre 2

$$k = \frac{k_1 + k_2 + \ldots + k_n}{n}$$

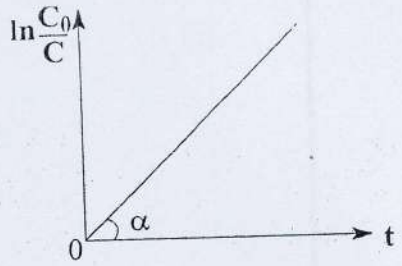
Méthode 2

Trouver le graphe de :

- $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ **(pour une réaction d'ordre 1)**

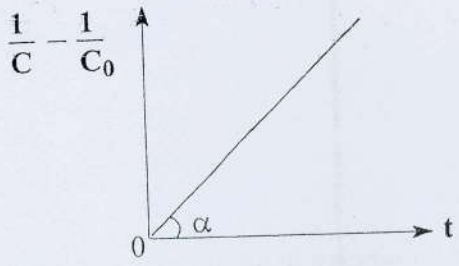
Si ce graphe est une droite passant O alors la réaction est d'ordre 1.

$k = \tan \alpha$



- $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **(pour une réaction d'ordre 2)** ; Le graphe tracé doit être une droite.

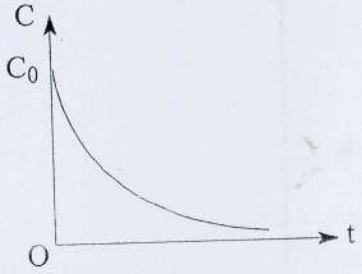
$k = \tan\alpha$



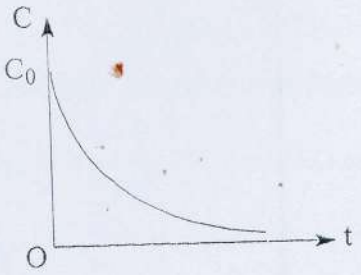
Méthode 3

Tracer la courbe de disparition d'un réactif. Elle doit avoir l'allure de :

- $C = C_0 e^{-kt}$ (ordre 1)



- $C = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}}$ (ordre 2)



Question _ 3

ESTERIFICATION ET HYDROLYSE

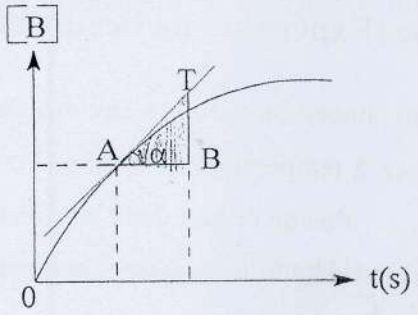
1. Méthodes d'études cinétiques d'une réaction

On distingue la méthode chimique et la méthode physique.

Méthode chimique :

Elle consiste à mélanger les réactifs dans le milieu réactionnel ; à faire des dosages de prélèvement à différentes dates ; cela permet de déterminer la concentration de l'un des corps. La courbe représentative des variations de cette concentration permet de déterminer les vitesses d'apparition ou de disparition.

NB : détermination graphique de $v = \pm \tan\alpha$

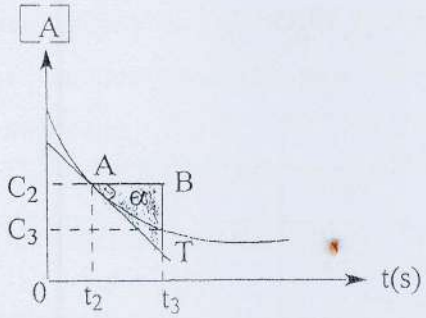


Vitesse à $t = t_2$

$v_{t_2} = v(t_1, t_3)$

$$\tan\alpha = \frac{BT}{AB} = \frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2}$$

Pour la disparition



Vitesse à $t = t_2$

$v_{t_2} = v(t_1, t_3)$

$$v = -\tan\alpha = -\frac{BT}{AB} = -\left(\frac{C_3 - C_2}{t_3 - t_2}\right)$$

2. Estérification

2.1. Définition et caractéristiques

- **Définition :** L'estérification est la réaction d'un acide carboxylique sur un alcool en milieu acide.

On obtient un ester et de l'eau.

- **Caractéristiques :** L'estérification est une réaction réversible lente athermique et limitée.

2.2. Etude expérimentale (Expérience de Berthelot)

Plusieurs tubes scellés contenant chacun un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol sont placé dans une étuves maintenue à température constante. Pour suivre l'évolution de la réaction on dose à différentes dates t_1, t_2, t_3, ... l'acide restant dans le milieu réactionnel à l'aide d'une solution de soude de concentration C_b. On peut déterminer ainsi (connaissant le reste *na* de l'acide) les quantités de matière d'ester n_E formé aux différentes dates.

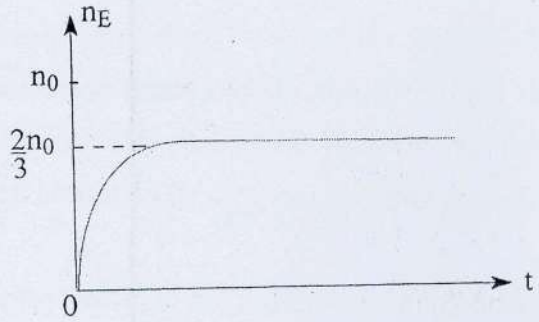
Les calculs

$$CH_3-COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$$

A t = 0	n_0	n_0	0	0
A t ≠ 0	n_0 - x	n_0 - x	x = n_E	x

$n_a = C_b V_b$ $\quad n_a = n_0 - n_E \Rightarrow n_E = n_0 - n_a$

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_n
V(OH)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	V_n
n_a	$n_0 = C_b V_b$	$n_1 = C_b V_{b1}$	$C_2 V_{b2}$	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_n
n_E	0	$n_0 - n_1$	$n_0 - n_2$	$n_0 - n_3$	$n_0 - n_4$	$n_0 - n_5$	$n_0 - n_6$	$n_0 - n_7$	$n_0 - n_n$



Les facteurs cinétiques de l'estérification

La température, la concentration, le catalyseur et la nature des corps engagés.

- **Influence de la température**

La vitesse de l'estérification augmente avec l'élévation de la température du milieu réactionnel.

Exemple : Dans la réaction de l'acide éthanoïque sur l'éthanol la limite est atteinte à 20°C au bout de 15 ans.

* A 100°C au bout de 200h
* A 200°C dans moins de 24h

- **Influence de la concentration**

La vitesse de l'estérification augmente avec l'augmentation de la concentration de l'un des réactifs

- **Influence du catalyseur**

Les ions hydroniums H_3O^+ catalysent l'estérification

- **Influence de la nature des corps engagés**

La vitesse de l'estérification dépend de la classe de l'alcool et de la chaîne carbonée de l'acide engagés

Exemple : Avec le même acide carboxylique, un alcool primaire s'estérifie plus vite qu'un alcool secondaire et un alcool second s'estérifie plus vite qu'un alcool tertiaire.

Aussi avec le même alcool, un acide carboxylique s'estérifie d'autant plus vite que sa chaîne carbone est courte et simple : l'acide méthanoïque s'estérifie plus vite que acide éthanoïque et l'acide éthanoïque plus vite que l'acide propanoïque.

2.3. Les facteurs de limite de l'estérification

- **La limite** : est l'état où le milieu réactionnel n'évolue plus ; à la limite la concentration de l'ester ne varie plus. La vitesse de la réaction est nulle.
- **Un facteur de limite** : est un paramètre variable indépendant dont la modification fait déplacer

l'état de la limitc.

- **Les facteurs de limite de l'estérification :** la concentration et la nature des corps engagés

La température et le catalyseur sont les seuls des facteurs cinétiques de l'estérification

Influence de la concentration : la limite de l'estérification dépend de la concentration des réactifs.

Exemple :

Dans la réaction de l'acide éthanoïque sur l'éthanol (ou un alcool primaire) :

Avec un mélange équimolaire d'alcool et d'acide, la limite est attient à 67% soit $\frac{2}{3}n_0$

$$CH_3 - COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$$

A t = 0	n_0	n_0	0	0
A la limite	$\frac{1}{3}n_0$	$\frac{1}{3}n_0$	$\frac{2}{3}n_0$	$\frac{2}{3}n_0$

- Avec 1 mole d'acide et 2 moles d'alcool on obtient 84% d'ester.
- Influence de la nature des corps engagés : La limite de l'estérification dépend de la classe de l'alcool et de la chaîne carbonée de l'acide engagé.

Exemple

Avec le même acide carboxylique un alcool primaire s'estérifie mieux (67%) qu'un alcool secondaire et un alcool secondaire s'estérifie mieux (60%) qu'un alcool tertiaire (10%).

Aussi avec le même alcool, un acide carboxylique est d'autant mieux estérifié que sa chaîne est courte et simple.

3. Hydrolyse d'un ester

3.1. Définition et caractéristiques

- **Définition :** L'hydrolyse est la réaction de l'eau sur un ester en milieu acide, on obtient un alcool et un acide carboxylique.
- **Caractéristiques :** L'hydrolyse est une réaction lente, athermique, réversible et limitée.

3.2. Etude expérimentale : expérience de Berthelot

Plusieurs tubes scellés contenant chacun un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle) et de l'eau sont placée dans une étuve maintenue à température constante. Pour suivre l'évolution de la réaction on dose à l'aide d'une solution de soude l'acide formé dans les tubes

différentes dates. Cela permet de déterminer les quantités de matière d'ester restant aux différentes dates et de déterminer la vitesse d'apparition et de disparition.

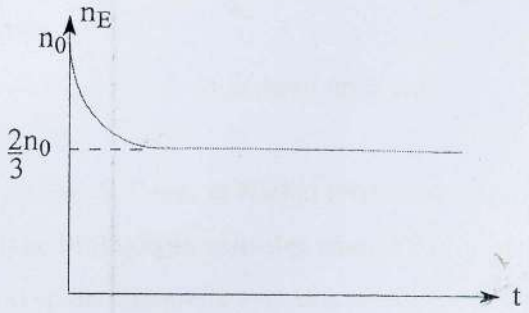
Les calculs

$$CH_3 - COOC_2H_5 \quad + \quad H_2O \quad \rightleftharpoons \quad CH_3 - COOH \quad + \quad C_2H_5OH$$

A t = 0	n_0	n_0	0	0
A t ≠ 0	$n_0 - x = n_E$	$n_0 - x$	$x = n_a$	x

$n_a = C_b V_b \quad \Rightarrow \quad n_E = n_0 - n_a$

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_n
V(OH)	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	V_n
n_a	0	$n_1 = C_b V_1$	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_n
n_E	n_0	$n_0 - n_1$	$n_0 - n_2$	$n_0 - n_3$	$n_0 - n_4$	$n_0 - n_5$	$n_0 - n_6$	$n_0 - n_7$	$n_0 - n_n$



3.2. Les facteurs cinétiques

Les facteurs cinétiques sont la température, la concentration, le catalyseur et la nature de l'ester.

Les ions H_3O^+ catalysent l'hydrolyse.

La vitesse de l'hydrolyse dépend de la chaîne carbonée de l'ester.

3.3. Les facteurs de limite

Ce sont la concentration et la nature du corps engagé.

Exemple : avec un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau à la limite on a 33% d'ester hydrolysé.

	$CH_3 - COOC_2H_5$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	$CH_3 - COOH$	+	C_2H_5OH
					0		0
A $t = 0$	n_0		n_0				
A $t \neq 0$	$\frac{2}{3}n_0$		$\frac{2}{3}n_0$		$\frac{1}{3}n_0$		$\frac{1}{3}n_0$

Question _ 4

CATALYSE ET MECANISME REACTIONNEL

1. Catalyse

1.1. Les définitions

- **La catalyse :** est l'apport d'un catalyseur dans le milieu réactionnel en vue de provoquer ou d'activer une réaction chimique.
- **Les différents types de catalyse :** Il y a deux types de catalyses : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.
- **La catalyse homogène :** est la catalyse dans laquelle le catalyseur et le mélange réactionnel constituent la même phase.

Exemple :

Les ions H_3O^+ dans l'estérification, les ions Fe^{2+} dans la décomposition de H_2O_2 ; l'autocatalyse et la catalyse enzymatique.

- **La catalyse hétérogène :** est la catalyse dans laquelle le catalyseur et le mélange réactionnel n'appartiennent pas à la même phase.

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est en général un solide.

Exemple :

la mousse de platine dans la synthèse de l'eau, le Nickel (Ni) dans l'hydrogénation des alcènes.

NB : l'autocatalyse et la catalyse biologique sont des exemples de catalyse homogène.

- **L'autocatalyse :** est la catalyse dans laquelle l'un des produits catalyse la réaction qui l'engendre.

Exemple :

Les ions Mn^{2+} dans l'oxydation de l'acide oxalique.

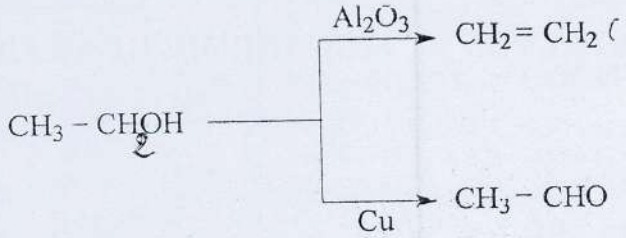
- **La catalyse biologique (ou enzymatique) :** est la catalyse dans laquelle le catalyseur est une protéine appelée enzyme secrétée par l'organisme.

Exemple :

La salive dans l'alimentation.

1.2. Propriétés communes des catalyseurs

- Tout catalyseur active une réaction et reste intact après cette réaction.
- Un catalyseur est sélectif et peut orienter une réaction chimique.



- Un catalyseur peut provoquer une réaction (mousse de platine) dans la synthèse de l'eau.
- Le même catalyseur catalyse la réaction inverse comme la réaction directe (H_3O^+ dans l'estérification et l'hydrolyse).

1.3. Les caractères distinctifs des catalyseurs

La différence entre catalyse homogène et catalyse hétérogène est que :

- Dans la catalyse homogène le catalyseur et le milieu réactionnel appartiennent à la même phase alors que dans la catalyse hétérogène ils appartiennent à des phases différentes.
- **Mode de fonctionnement :**

Dans la catalyse homogène le catalyseur utilise des intermédiaires à partir desquels il reste intact alors que dans la catalyse hétérogène la réaction se passe sur la surface du catalyseur solide ; l'état de la surface et les dimensions du catalyseur influent sur la vitesse de la réaction.

2. Mécanisme réactionnel

2.1. Les définitions

- **Un acte élémentaire :** est un choc intermoléculaire.
- **Une réaction simple :** est une réaction qui se passe en un seul acte élémentaire
- **Une réaction complexe :** est une réaction comportant plusieurs phases.
- **Un centre actif (radical) :** est un atome ou un groupe d'atomes possédant un électron célibataire. La grande réactivité chimique d'un centre actif est due à cet électron célibataire. Les centres actifs sont désignés par des lettres marqués d'un point.

Exemple : $H^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, $\dot{C}_2H_5$, $\dot{C}HO$, $\dot{C}l$, $\dot{B}r$, $\dot{I}$

- **Une réaction en chaîne :** est une réaction comportant 3 phases : initiation, propagation et rupture.
- **Le mécanisme réactionnel :** est l'ensemble des actes élémentaires qui se produisent au cours d'une réaction chimique depuis la mise en contact des réactifs jusqu'à l'apparition des produits.

Une réaction photochimique : est une réaction qui se fait en présence de la lumière.

Une réaction thermochimique : est une réaction qui se fait en présence de la chaleur.

L'énergie lumineuse : est l'énergie contenue dans une radiation lumineuse.

Toute radiation monochromatique e longueur d'onde λ porte une énergie lumineuse.

$$E = \frac{hC}{\lambda}$$

$$\begin{cases} h = 6{,}63.10^{-34}\, J.s : la\ constante\ de\ Planck \\ C = 3.10^{8}\, m/s : la\ célérité\ de\ la\ lumière \\ \lambda : la\ longueur\ d'onde\ de\ la\ radiation\ lumineuse \end{cases}$$

NB : les radiations visibles ont leurs longueurs d'onde comprise entre 0,4µm et 0,8µm

Dans une réaction photochimique le rôle de la lumière est d'apporter l'énergie nécessaire à la dissociation des molécules en centre actif. Chaque molécule est caractérisée par une énergie de liaison. Une radiation donnée peut dissocier une molécule d'énergie de liaison E_0 (KJ/mol) si et seulement si l'énergie apportée par cette radiation est supérieure ou égale à l'énergie de liaison de la molécule $\left(\frac{E_0}{N}\right)$

$$\frac{hC}{\lambda} \geq \frac{E_0}{N} \quad \Rightarrow \quad \lambda \leq \frac{hCN}{E_0}$$

$$\lambda_{max\,i} = \frac{hCN}{E_0} \qquad \begin{cases} h = 6{,}63.10^{-34}\, J.s \\ C = 3.10^{8}\, m/s \\ N = 6{,}02.10^{23}\, mol^{-1} \\ E_0\ en\ J/mol \end{cases}$$

3.4. Les différentes phases d'une réaction en chaine

Ce sont l'initiation, la propagation et la rupture.

- **L'initiation :** c'est l'amorçage. Elle est en générale photochimique.

Au cours de cette phase il y a création de centres actifs.

- **La propagation :** Au cours de cette phase il y a disparition du centre actif crée lors de l'initiation, apparition d'un nouveau centre actif et réapparition du centre actif disparu.
- **Rupture :** c'est la terminaison : au cours de cette phase il y a recombinaison entre les centres actifs.

Exemples de réaction en chaîne

➢ **La monochloration du méthane**

Est une réaction en chaîne d'équation

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{lumière} CH_3Cl + HCl$$

Les différentes phases de cette réaction est :

- **L'initiation :** elle est photochimique ; au cours de cette phase la lumière transforme Cl_2 en centre actif.

$$Cl_2 \xrightarrow{lumière} 2\dot{Cl}$$

- **La propagation :** Au cours de cette phase $\dot{Cl}$ disparait en réagissant sur CH_4 qui se transforme en $\dot{C}H_3$ puis réapparait.

$$\dot{Cl} + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$$

$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow \dot{Cl} + CH_3Cl$$

- **Rupture :** C'est la combinaison entre centres actifs

$$\dot{Cl} + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}H_3Cl$$

➢ **Monobromation de l'éthane**

$$C_2H_6 + Br_2 \xrightarrow{lumière} C_2H_5Br + HBr$$

- **L'initiation :**

$$Br_2 \xrightarrow{lumière} 2\dot{Br}$$

- **La propagation :**

$$\dot{Br} + C_2H_6 \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + HBr$$

$$\dot{C}_2H_5 + Br_2 \longrightarrow \dot{Br} + C_2H_5Br$$

- **Rupture :**

$$\dot{Br} + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_5Br$$

➢ **Monochloration du benzène**

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{lumière} C_6H_5Cl + HCl$$

- Initiation

$Cl_2 \xrightarrow{lumière} 2\dot{Cl}$

- **La propagation :**

$\dot{Cl} + C_6H_6 \longrightarrow \dot{C}_6H_5 + HCl$

$\dot{C}_6H_5 + Cl_2 \longrightarrow \dot{Cl} + C_6H_5Cl$

- **Rupture :**

$\dot{Cl} + \dot{C}_6H_5 \longrightarrow \dot{C}_6H_5Cl$

➢ **Synthèse de HCl**

$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{lumière} 2\,HCl$

- **Initiation**

$Cl_2 \xrightarrow{lumière} 2\dot{Cl}$

- **La propagation :**

$\dot{Cl} + H_2 \longrightarrow \dot{H} + HCl$

$\dot{H} + Cl_2 \longrightarrow \dot{Cl} + HCl$

- **Rupture :**

$\dot{Cl} + \dot{H} \longrightarrow HCl$

Exercice

La monobromation du méthane est une réaction en chaîne dont le mécanisme est ici représenté dans un ordre quelconque :

$\dot{Br} + \dot{Br} + M \longrightarrow Br_2 + M^*$ (1)

$\dot{CH_3} + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + \dot{Br}$ (2)

$\dot{Br} + \dot{CH_3} \longrightarrow CH_3Br$ (3)

$Br_2 \longrightarrow 2\dot{Br}$ (4)

$\dot{CH_3} + \dot{CH_3} \longrightarrow C_2H_6$ (5)

$\dot{Br} + CH_4 \longrightarrow \dot{CH_3} + HBr$ (6)

a) Quelles sont les centres actifs qui interviennent dans le mécanisme de cette réaction.

b) Expliquer la grande réactivité des centres actifs.

c) Quelle différence y a t – il entre réaction simple et réaction complexe.

d) Quel est le rôle de la lumière dans l'étape (4)

e) Que signifient M et M* dans (1) ?

Pourquoi M n'existe pas dans (3) ?

f) Pourquoi C_2H_6 est presque inexistant dans le milieu réactionnel ?

g) Donner un ordre logique au mécanisme de cette réaction.

h) Pourquoi l'initiation commence par Br_2 ?

i) Sachant que l'énergie de la liaison Br_2 est 2400KJ/mol et celle de CH 318 KJ/mol. Quelle est la longueur d'onde maximale de la radiation capable d'initier cette réaction.

Solution .

a) Les centres actifs sont $\dot{Br}$ et $\dot{C}H_3$

b) La grande réactivité chimique est due à l'électron célibataire qu'il porte

c) Voir cours

d) Voir cours

e) M est un partenaire de choc.

M* signifie que le partenaire de choc à reçue un surplus d'énergie.

M n'existe pas dans (3) car l'énergie libérée est perdue sous forme de vibration le long de la liaison entre C et H.

f) C_2H_6 n'existe pas car la rupture entre 2 CH_3 est moins probables (ils se repoussent).

g) Ordre logique du mécanisme

- initiation (4)
- propagation (6) et (2)
- rupture (3), (1) et (5)

h) L'initiation commence par Br_2 (halogène) car son énergie de liaison est plus faible.

i) Longueur d'onde maximale.

$$\frac{hC}{\lambda \max i} \geq \frac{E_0}{N}$$

- $\lambda_{\max i} = \frac{hCN}{E_0} \geq \frac{E_0}{N}$

Application Numérique

$$\begin{cases} h = 6{,}63.10^{-34}\, J.s \\ C = 3.10^{8}\, m/s \\ N = 6{,}02.10^{23} \\ E_0 = 240.10^{3} \end{cases}$$

$\lambda_{max} = 0{,}499 \mu m$ Cette radiation est visible. car λ est comprise entre 0,4 µm et 0,8 µm

Application 1

Au cours de la décomposition d'une substance, on remarque que le temps de demi – réaction indépendant de la concentration initiale 10^{-2} mol/L vaut 16 min.

a. Quel est l'ordre de cette réaction ?

b. Calculer la constante de vitesse de la réaction

c. Au bout de combien de temps 20% du produit initial disparait ?

d. Calculer la concentration de la substance à $t = 10^4$ s.
En déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

e. Que vaut le temps de demi – réaction lorsqu'on divise la concentration initiale par 100

Solution

a) Ordre de la réaction

$t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration alors la réaction est d'ordre 1

b) La constante de la vitesse

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \Rightarrow \quad \boxed{k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}}}$$

Application Numérique

$$k = \frac{\ln 2}{16} = 4{,}33.10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

c) Date à laquelle 20% disparaît

$$kt = \ln\frac{C_0}{C} \quad \Rightarrow \quad \boxed{t = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{C}}$$

$$C = C_0 - x$$

$$x = 20\%\, C_0$$

$$C = \frac{80}{100}C_0 = 0{,}8\,C_0$$

$$C = 0{,}8.10^{-2} = 8.10^{-3}\ mol/L$$

$$t = \frac{1}{4{,}33.10^{-2}} \times \ln\left(\frac{10^{-2}}{8.10^{-3}}\right)$$

$$\boxed{t = 5{,}15\ \text{min}}$$

d) La concentration à $t = 10^4$ s

$$\ln\frac{C_0}{C} = kt$$

$$\frac{C_0}{C} = e^{kt}$$

$$C_0 = Ce^{kt}$$

$$C = \frac{C_0}{e^{kt}}$$

$$\boxed{C = C_0 e^{-kt}}$$

$$C = 10^{-2} e^{-4,33.10^{-3}.t}$$

$$t = 10^4\, s = \frac{10^4}{60} = 1,66.10^2 \text{ min}$$

$$\boxed{C = 7,56.10^{-6}\, mol^{-1}}$$

- **La vitesse de la réaction**

$$V = kC$$

$$V = 4,33.10^{-2} \times 7,55 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{V = 3,26.10^{-7}\, mol.L^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

NB :

Vitesse initiale : $V_0 = kC_0$

$$V_0 = 4,33.10^{-2} \times 10^{-2}$$

$$\boxed{V_0 = 4,33.10^{-4}\, mol.L^{-1}.\text{min}^{-1}}$$

Comparaison

$$\frac{V_0}{V} = \frac{4,33.10^{-4}}{3,26.10^{-7}} = 1,32.10^3$$

$$\boxed{V_0 = 1320\, V}$$

3. **Si on divise la concentration par 100** $\left(C_0' = \frac{C_0}{100}\right)$, $t_{1/2}$ **ne change pas**

Application 2

La décomposition de N_2O_5 est une réaction d'ordre 1. On a fait les mesures suivantes à température constante

t (s)	0	2225
$[N_2O_5]$ mol/L	$1,5.10^{-2}$	$1,32.10^{-2}$

1. Calculer la constante de vitesse ;
2. Calculer le temps de demi – réaction ;
3. Calculer la vitesse de la réaction à t1/2 ;
4. Quel serait le temps de demi – réaction si on doublait la concentration initiale ;
5. Déterminer la date à la quelle la concentration devient $1,47.10^{-2}$ mol/L

Réponse :

1. *La constante de vitesse*

La réaction est d'ordre 1, alors $kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$

$$\boxed{k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)} \; s\text{-}1$$

Application Numérique

$$\begin{cases} t = 2225\,s & \rightarrow [N_2O_5]_t = 1,32.10^{-2}\ mol/L \\ t = 0 & \rightarrow [N_2O_5]_0 = 1,5.10^{-2}\ mol/L \end{cases}$$

$$k = \frac{1}{2225}\ln\left(\frac{1,5.10^{-2}}{1,32.10^{-2}}\right)$$

$$\boxed{k = 5,74.10^{-5}\ s^{-1}}$$

2. *Le temps de demi – réaction*

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Application Numérique

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{5,74.10^{-5}}$$

$t_{1/2} = 12096{,}8\,s$

3. La vitesse à $t_{1/2}$

$v = kC$

$\grave{a}\ t_{1/2}\ :\ C = \frac{C_0}{2}$

$v = k \times \frac{C_0}{2}$

Application Numérique

$v = 5{,}74.10^{-5} \times \left(\frac{1{,}5.10^{-2}}{2}\right)$

$v = 4{,}3.10^{-7}\ mol/L/s$

4. Si on doublait C_0, $t_{1/2}$ ne change pas.

5. La date à où $C = 1{,}47.10^{-2}$ mol/L

$t = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$

$t = \frac{1}{5{,}7.10^{-5}} \times \ln\left(\frac{1{,}5}{1{,}47}\right)$

$\boxed{t = 352\ s}$

Application 3

1. Etablir :

a. la loi de variation de la concentration d'une réaction d'ordre 1.

b. La loi de variation de la pression d'une réaction d'ordre 1.

Déduire que le temps de demi – réaction ne dépend ni de la concentration ni de la pression initiale.

2. La décomposition de l'éther di méthylique est une réaction d'ordre 1 d'équation :

$(CH_3)_2O \xrightarrow{\Delta} CH_4 + H_2 + CO$

La constante de vitesse est $k = 4{,}5.10^{-4}\ s^{-1}$ à 500°C.

A 500°C sous 310 mm Hg, on introduit cet éther dans une ampoule.

a. Calculer la pression résiduelle au bout de 400s ; quelle est la vitesse de la réaction à cet instant ?

b. Calculer le temps de demi – réaction.

c. Quelle est la concentration initiale de l'éther.

Réponse

1. Loi de variation de la concentration (ou loi de transformation) d'une réaction d'ordre 1 :

Soit la réaction d'ordre 1 suivante :

	A ⟶	B	+	B'
A t = 0	C_0	0		0
A t ≠ 0	$C_0 - x = C$	x		x

La vitesse de cette réaction est :

$$\begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v = k[A] \end{cases} \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_{C_0}^{C} dt$$

$$-\ln[A]_{C_0}^{C} = kt$$

$$-(\ln C - \ln C_0) = kt$$

$$\ln C_0 - \ln C = kt$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

$$\frac{C_0}{C} = e^{kt} \Leftrightarrow C_0 = C e^{kt}$$

Ou $\boxed{C = C_0 e^{-kt}}$ *La loi de transformation*

- ***Le temps de demi – réaction***

$$A\ t_{1/2} : C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = \ln \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = \ln 2$$

$\boxed{t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}}$ *$t_{1/2}$ ne dépend pas de C_0*

Loi de variation de la pression d'une réaction d'ordre 1

	A ⟶	B	+	B'
A t = 0	P_0	0		0
A t ≠ 0	$P_0 - x = P$	0		0

$$\begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v = k[A] \end{cases} \quad or \quad [A] = \frac{P_A}{RT}$$

$$d'où \quad \begin{cases} v = -\dfrac{1}{RT}\dfrac{dP_A}{dt} \\ v = \dfrac{k}{RT}P_A \end{cases} \Leftrightarrow \quad -\frac{1}{RT}\frac{dP_A}{dt} = \frac{k}{RT}P_A$$

$$-\frac{dP_A}{P_A} = kdt$$

$$-\int_{P_0}^{P}\frac{dP_A}{P_A} = k\int_{P_0}^{P} dt$$

$$-\ln[P_A]_{P_0}^{P} = kt$$

$$-(\ln P - \ln P_0) = kt$$

$$\boxed{P = P_0 e^{-kt}}$$

Le temps demi – réaction

$$kt = \ln\frac{P_0}{p}$$

$$A\ t_{1/2} : P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = \ln\frac{P_0}{\frac{P_0}{2}} = \ln 2$$

$\boxed{t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}}$ *d'où pour une réaction d'ordre 1 $t_{1/2}$ ne dépend pas de P_0*

2. a. La pression au bout de 400s

$$P = P_0 e^{-kt}$$

Application Numérique

$$\begin{cases} P_0 = 310\ mmHg \\ t = 400s \\ k = 4{,}5.10^{-4}\ mol^{-1} \end{cases}$$

$$P = 310e^{-(4{,}5.10^{-4}\times 400)} = 259$$

$\boxed{P = 259\ mmIlg}$

$1\ atm = 76\ cmHg = 10^5\ Pa$

$1m^3 = 1000\ L$

La vitesse de la réaction

$$v = \frac{1}{RT} k \cdot P \cdot 10^{-3}$$

Application Numérique

$$\begin{cases} P = 259\ mmHg \\ R = 8{,}31\ usi \\ T = t + 273 = 500 + 273 = 773°K \\ k = 4{,}5.10^{-4}\ s^{-1} \end{cases}$$

$$v = \frac{1}{8{,}31 \times 773} \times 259 \times 4{,}5.10^{-4}$$

$\boxed{v = 1{,}81.10^{-5}\ mmHg/s}$

b. Le temps de demi – réaction

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4{,}5.10^{-4}}$$

$\boxed{t_{1/2} = 15403\ s}$

c. La concentration initiale de l'éther

$$C_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$P_0 = 310\ mmHg = 31 cmHg$

$$\left.\begin{array}{l} 76\,cmHg \rightarrow 10^5\ Pa \\ 31\,cmHg \rightarrow x \end{array}\right| \Leftrightarrow x = \frac{31.10^5}{76}$$

$P_0 = 41.10^3\ Pa$

$$C_0 = \frac{41.10^3}{8{,}31 \times 773} \cdot \frac{mol}{m^3}$$

$C_0 = 6{,}38 \cdot 10^{-3}\ mol/L$

$$C_0 = \frac{P}{RT} \cdot \frac{mol}{m^3} = \frac{mol}{1000L}$$

AN : $R = 8{,}31$

$T = 500 + 273 = 773°K$

$k = 4{,}5.10^{-4}\ s^{-1}$

$P = 259\ mmHg = 25{,}9\ cmHg$

$76\ cmHg \rightarrow 10^5\ Pa$; $25\ cmHg \rightarrow$

$x = \frac{25.10^5}{76}$

$P = 3{,}3.10^4\ Pa$

$v = \frac{1}{8{,}31 \times 773} \times 4{,}5.10^{-4} \times 0{,}33.10^5$

$V = 2{,}3.10^{-6}\ mol/L/s$

$$C_0 = \frac{P}{RT} \cdot 10^{-3}\, mol/L$$

NB P en Pascal → R = 8,314 USI

T en °K

P en atm → R = 0,082

ENONCES

Exercice 1

Au cours d'une réaction de décomposition, on constate que le temps de demi – réaction indépendant de la concentration initiale des réactifs est 100s.

a. Quel est l'ordre de cette réaction.

b. Au bout de combien de temps 80% du produit initial aura t – il disparu.

c. Comparer les vitesses initiales à $t = 0$ et à $t = t_{1/2}$. Expliquer leur différence.

Exercice 2

La vitesse initiale de décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 à 40°C est $1,14.10^{-3}$ mol/L/s. Sachant que la réaction est d'ordre 1 et que la concentration initiale est 0,156 mol/L. Calculer :

1. La constante de vitesse
2. Le temps de demi – réaction
3. Le temps nécessaire à la décomposition de 25% de H_2O_2.
   Quelle est la vitesse de la réaction à cet instant.

Exercice 3

La durée pendant laquelle 50% de la concentration initiale de 10^{-2} mol/L des réactifs vaut 11 min 32s et ne dépend pas de C_0.

1. Déterminer l'ordre de la réaction.
2. Trouver la constante de vitesse.
3. A quelle date 90% des réactifs ont disparus.

Exercice 4

1. Etablir la loi de variation pour une réaction d'ordre 2.

a. De la concentration

b. De la pression ;

En déduire dans chaque cas l'expression du temps de demi – réaction.

2. On considère la réaction d'ordre 2 suivante :

$$A + B \longrightarrow C + D$$

A l'instant initial, on part d'un mélange 0,1 mol/L de A et B ; au bout de 10s, 20% des produits initiaux ont disparu.

a. Calculer la constante de vitesse ainsi que $t_{1/2}$.

b. Comment changerait le temps de demi – réaction dans chacun des cas suivants :

$C_0' = \frac{C_0}{10}$

$C_0'' = 10C_0$

Exercice 5

Au cours d'une expérience on constante que pour une concentration initiale de 0,1 mol/L, le temps de demi – réaction est 8 min 20s ; la constante de vitesse étant 2.10^{-2} usi.

a. Quel est l'ordre de cette réaction ?

b. Au bout de combien de temps 20% du produit initial disparait – il ?

c. Calculer le temps $t_{1/2}$ si $C_0' = 10C_0$.

Exercice 6

A l'instant initial, on part d'un mélange équimolaire de 10^{-2} mol/L d'éthanoate de méthyle et de soude. Au bout de 40 minutes, 50% de l'ester sont saponifiés.

a. En déduire la constante de vitesse sachant que la réaction est d'ordre 2.

b. Quel est le temps de demi – réaction ?

Vérifier ce résultat par calcul.

c. Que devient le temps de demi – réaction si on doublait la concentration initiale.

Exercice 7

A l'instant initial, on part d'une mole d'éthanol et d'une mole d'acide éthanoïque dans un litre d'eau.

a. Vérifier que cette réaction est d'ordre 2 en vous servant des résultats expérimentaux suivants

t(min)	0	25	50	100	150	200
[ester] (mol/L)	0	0,20	0,33	0,50	0,60	0,67

b. Calculer le temps de demi – réaction.

Exercice 8

On réalise l'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol. Pour cela on mélange à t = 0 dans un litre de d'eau 0,01mole d'acide et 0,01 mole d'alcool. Les concentrations en esters formés en fonction du temps sont consignées dans le tableau suivant :

t(s)	0	180	240	300	360
[ester] (mol/L)	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$

a. Ecrire l'équation de la réaction

b. Montrer que la réaction est d'ordre 2.

c. Calculer la constante de vitesse à t = 25°C ainsi que le temps de demi – réaction.

2. On reprend l'expérience en mélangeant à t = 0 une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol.

On détermine la quantité d'ester formée à la date t ; elle est de la forme $n = \frac{0,67t}{t+17}$ avec n en mole et t en heure.

a. Déterminer la vitesse moyenne d'apparition de l'ester formé entre 0 et 50h.

b. Calculer la vitesse de formation de l'ester à t = 20h

Exercice 9

On réalise l'estérification entre l'acide acétique et l'alcool isopropylique (propan-2-ol). Pour cela on réalise un mélange équimolaire de ces deux (2) réactifs à température très faible. On repartit le mélange entre plusieurs tubes identiques de volume $10cm^3$ chacun.

On dose le contenu dans un tube avant le début de la réaction à l'aide d'une solution de soude de concentration 0,2 mol/L. A l'équivalence on a versé 50 cm^3 de soude. On place à t = 0 les tubes contenant le mélange réactionnel dans étuve maintenue à 100°C.

1. a. Calculer la molarité initiale en acide dans chaque tube.

b. Pour quoi à t – on fait le mélange initial à température très faible.

2. Pour suivre l'évolution de la réaction, on dose à différentes dates à l'aide de la même solution de soude, de l'acide restant tube par tube. Les volumes V_b de soude versés à l'équivalence sont consignés dans le tableau suivant :

t(h)	25	50	100	150	200	210
Vb (cm^3)	40	33,50	25	20,50	16,50	16,50

a. Compléter le tablcau suivant en calculant les concentrations en acide restant puis en ester formé depuis l'instant initial jusqu'à t = 210h.

b. Montrer que la réaction est d'ordre 2.

c. En déduire la constante de vitesse et le temps de demi – réaction.

d. Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre 100h et 150h.

e. Calculer de deux (2) façons la vitesse d'apparition de l'ester à t = 50h.

f. Tracer la courbe d'apparition de l'ester.

Déterminer graphiquement la valeur limite de l'estérification.

g. Déterminer graphiquement la vitesse de disparition aux instants de dates $t_1 = 50h$ et $t_2 = 130h$

h. Comment évolue la vitesse d'apparition de l'ester ?

Comment peut – on accélérer cette réaction ?

Exercice 10

A l'instant initial, on part d'un mélange équimolaire 10^{-2} mole d'éthanoate d'éthyle et de soude. La réaction est d'ordre 2 ; au bout de 10 minutes, 20% de l'ester sont saponifiés.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. a. Calculer la constante de vitesse ainsi que le temps de demi - réaction.
   b. Calculer la vitesse initiale de la réaction ainsi que la vitesse à t = 10 minutes. Comparer ses deux vitesses. Conclure.
   c. Trouver l'expression x = f(t) de la concentration x de l'alcool en fonction du temps.
   d. En déduire la vitesse de formation de l'alcool à t = 40 minutes.

Exercice 11

La décomposition de l'éthanal donne deux (2) produits gazeux : le méthane et le monoxyde de carbone.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. La mesure de la pression totale en fonction du temps à donner les suivants :

t(min)	0	10	30	∞
Pt(mm Hg)	100	150	175	200

Le volume et la température restent constants.

a. Donner la loi de variation de la pression d'ne réaction d'ordre 2 ; En déduire l'expression de k.

b. Calculer, en fonction de R et T la constante de vitesse aux instants $t_1 = 10min$ et $t_2 = 30$ min.

En déduire que la réaction d'ordre 2.

Exercice 12

Lorsqu'une personne boit une boisson alcoolisée, l'éthanol stocké dans son estomac passe peu à peu dans le sang.

Une expérience menée sur le phénomène d'absorption à donner les résultats suivants ; C désignant la concentration en éthanol restant dans l'estomac.

t(min)	0	2	4	6	10	20
C(mol/L)	2,00	1,42	1,00	0,72	0,36	0,05

1. Définir et calculer la vitesse de disparition de l'alcool entre 6 min et 10 min. Préciser son unité.
2. On considère que dans l'intervalle de temps entre 6 min et 10 min, la vitesse de disparition de l'éthanol est sensiblement constante.
   Calculer la date à laquelle la concentration de l'alcool restant dans l'estomac est C = 0,5 mol/L.
3. 20 min après que la personne ait avalé la boisson, la majeure partie de l'éthanol est partie dans le sang ; la concentration en alcool dans le sang est alors 0,025 mol/L. Sachant que la législation autorise pour les automobilistes un seuil légal à (C_l = 0,5 g/L).
   La personne est – elle autorisée à conduire ?

Exercice 13

On mélange à t = 0 500 cm^3 de peroxodisulfate de potassium de concentration 2.10^{-2} mol/L et 500 cm^3 d'iodure de potassium de concentration. Il se produit la réaction entre les ions iodures I^- et peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$. 0,04 mol/L

1. a. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions iodures et peroxodisulfate.
   b. Calculer les molarités initiales en I^- et $S_2O_8^{2-}$.
2. A différentes dates t, on dose le di iode formé et on calcule sa concentration volumique I_2.

Avant dosage, on a pris soin de tremper immédiatement les prélèvements dans l'eau glacée. On obtient le tableau suivant.

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	15	18	22
[I2](millimol/L)	0	2,4	4,2	5,7	6,8	7,6	8,1	8,6	9,1	9,5

a. Quels sont les avantages de l'eau glacée.

b. Tracer le graphe représentant $[I_2]$ en fonction du temps.

Echelle :

1cm pour 2 min

1 cm pour 1 mmol/L

c. Porter sur le graphique la valeur limite que peut atteindre $[I_2]$.

3. A quelle date trouve t – on dans le mélange la moitié du di iode susceptible de se former ? Quelle est alors la composition du mélange ?

4. Déterminer graphiquement la vitesse initiale du di iode ainsi que cette vitesse à $t_1 = 10$ min. Comparer les deux (2) vitesses et conclure.

5. Quelle est la vitesse initiale de disparition des ions iodures.

Exercice 14 (BAC)

On étudie la décomposition de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans un ballon maintenu à température constante. L'eau oxygénée se décompose en H_2O et O_2 selon l'équation

A la date t = 0, la solution contient 10^{-2} mole d'eau oxygénée dans un litre. Le volume d'oxygène obtenu mesure à pression constante a donné les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	15	25	35	55	75
VO_2 (cm^3)	0	15	28	39,4	57,6	71,6	90,4	101,2

Dans les conditions de l'expérience le volume molaire d'un gaz est 24L.

Pour rendre la réaction plus rapide on a ajouté sans changer considérablement le volume rationnel quelques gouttes de fer 3 (Fe^{3+}).

1. Qu'appelle t – on catalyseur ?

   Quelle est la nature de la catalyse dans cette réaction ?

2. a. Déterminer aux différentes dates les concentrations de l'eau oxygénée.

   b. Tracer la courbe $[H_2O_2] = f(t)$

Echelle :

1cm pour 10min

1 cm pour 10^{-3} mol/L

c. Quelle est la vitesse de disparition de H_2O_2 à la date t = 18 min, l'exprimer en mol. $L^{-1}min^{-1}$.

d. Trouver la vitesse moyenne de disparition en mol. $L^{-1}min^{-1}$ entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 45$ min.

3. Quel est le temps de demi – réaction.

SOLUTIONS

Exercice _ 1

a. Ordre de la réaction :

$t_{1/2}$ *indépendant de* C_0, *alors la réaction est d'ordre 1*

b. Date à laquelle 80% de C0 disparaît :

La réaction est d'ordre 1 si et seulement si

$$kt = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad \boxed{\Rightarrow \quad t = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0{,}69}{100} = 6{,}9.10^{-3}$$

$$\boxed{k = 6{,}9.10^{-3}\ s^{-1}}$$

Lorsque 80% de C0 disparaît, il restera $C = \frac{20}{100}C_0 = \frac{1}{5}C_0$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{\frac{1}{5}C_0} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k}\ln 5$$

$$t = \frac{1}{6{,}9.10^{-3}}\ln 5$$

$$\boxed{t = 233{,}25\ s}$$

c. Les vitesses

$v = kC$

$A\ t = 0 \rightarrow v_0 = kC_0$

$A\ t = t_{1/2} \rightarrow v = k\frac{C_0}{2} = \frac{1}{2}(kC_0) = \frac{1}{2}v_0$

$$\boxed{v_{1/2} = \frac{1}{2} v_0} \quad \Rightarrow \quad v_0 = 2v_{t(1/2)}$$

La vitesse de la réaction diminue car la concentration du réactif diminue.

Exercice _2

1. *La constante de vitesse*

La réaction étant d'ordre 1 :

$$v = kC \quad \Leftrightarrow \quad v_0 = kC_0$$

$$\boxed{k = \frac{v_0}{C_0}}$$

Application Numérique

$$\begin{cases} v_0 = 1{,}14.10^{-3}\ mol/L \\ C_0 = 0{,}156\ mol/L \end{cases}$$

$$k = \frac{1{,}14.10^{-3}}{0{,}156}$$

$$k = 7{,}3.10^{-3}\ s^{-1}$$

2. *Le temps de demi – réaction*

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{7{,}3.10^{-3}}$$

$$\boxed{t_{1/2} = 94{,}52\ s}$$

3. *Le temps nécessaire à la décomposition*

$$kt = \ln \frac{C_0}{C} \quad \Rightarrow \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

Si 25% disparaît alors il restera $\frac{75}{100} C_0$

$C = 0{,}75C_0$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{0{,}75C_0}$$

$$t = \frac{1}{7{,}3.10^{-3}}\ln\frac{1}{0{,}75}$$

$$\boxed{t = 39{,}40\ s}$$

La vitesse de la réaction

$v = kC$

$$\begin{cases} k = 7{,}3.10^{-3}\ s^{-1} \\ C = 0{,}75C_0 \end{cases}$$

$v = k \cdot 0{,}75\ C_0$

$v = 0{,}75kC_0$

$v = 0{,}75v_0$

$v = 0{,}75\times 1{,}14.10^{-3}$

$$\boxed{v = 8{,}55k.10^{-4}\ mol/L/s}$$

Exercice_3

1. ***Ordre de la réaction***

$t_{1/2}$ *indépendant de* C_0 *alors la réaction est d'ordre 1*

2. ***La constante de vitesse***

Ordre 1 alors $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$t_{1/2} = 11\ \text{min}\ 33\ s = 693\ s$

$$k = \frac{\ln 2}{693} = 10^{-3}$$

$$\boxed{k = 10^{-3}\ s}$$

3. Date à laquelle 90% des réactifs disparaissent

$$x = 90\%\,C_0 \Rightarrow C = \frac{10}{100}C_0 = \frac{1}{10}C_0$$

$$kt = \ln\frac{C_0}{C}$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0}{\frac{1}{10}C} = \frac{1}{k}\ln 10$$

$$\boxed{t = \frac{1}{k}\ln 10}$$

$$t = \frac{1}{10^{-3}}\ln 10$$

$$\boxed{t = 2302\ s}$$

Exercice_4

1. Loi de variation pour une réaction d'ordre 2

a. De la concentration

	A	+	B	⟶	C	+	D
A t = 0	C_0		C_0		0		0
A t ≠ 0	C_0 - x		C_0 - x		x		x

$$\begin{cases} v = -\dfrac{d[A]}{dt} \\ v = k[A][B] = k[A]^2 \end{cases} \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$-\int_{C_0}^{C}\frac{d[A]}{[A]^2} = k\int_{C_0}^{C}dt$$

$$\left[\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = kt$$

$\boxed{\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}\right)=kt}$ La loi de variation de la concentration

Déduction du $t_{1/2}$

$$A\ t_{1/2}: C=\frac{C_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2}=\frac{1}{\frac{C_0}{2}}-\frac{1}{C_0}=\frac{2}{C_0}-\frac{1}{C_0}=\frac{1}{C_0}$$

$$kt_{1/2}=\frac{1}{C_0} \Rightarrow t_{1/2}=\frac{1}{kC_0}$$

b. De la pression

	A	+	B	⟶	C	+	D
A t = 0	P_0		P_0		0		0
A t ≠ 0	$P_0 - x$		$P_0 - x = P$		x		x

$$\begin{cases} v=-\frac{1}{RT}\frac{d(P_A)}{dt} \\ v=\frac{k}{RT^2}(P_A)^2 \end{cases}$$

$$-\frac{1}{RT}\frac{d(P_A)}{dt}=\frac{k}{(RT)^2}(P_A)^2$$

$$-\frac{d(P_A)}{dt}=\frac{k}{RT}(P_A)^2$$

$$-\frac{d(P_A)}{(P_A)^2}=\frac{k}{RT}dt$$

$$-\int_{P_0}^{P}\frac{d(P_A)}{(P_A)^2}=\frac{k}{RT}\int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{P}\right]_{P_0}^{P}=\frac{k}{RT}t$$

$$\left[\frac{1}{P}-\frac{1}{P_0}\right]=\frac{k}{RT}t$$

$\boxed{kt=RT\left(\frac{1}{P}-\frac{1}{P_0}\right)}$ La loi de variation de la pression

Déduction du $t_{1/2}$

$$A\ t_{1/2} : P = \frac{P_0}{2} \Rightarrow kt_{1/2} = RT\left(\frac{1}{\frac{P_0}{2}} - \frac{1}{P_0}\right)$$

$$kt_{1/2} = RT\left(\frac{1}{P_0}\right) \Rightarrow t_{1/2} = RT\left(\frac{1}{kP_0}\right)$$

2. a. Calculons la constante de vitesse

La réaction étant d'ordre 2, alors $kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

$$\begin{cases} t = 10\,s \\ C_0 = 10^{-1}\,mol/L \\ C = 80\%\ C_0 = 0{,}80.10^{-1} = 8.10^{-2}\,mol/L \end{cases}$$

$$k = \frac{1}{10}\left(\frac{1}{0{,}08} - \frac{1}{10^{-1}}\right)$$

$$k = 0{,}25\ L.mol^{-1}s^{-1}$$

Le temps de demi – réaction

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}}$$

$$\begin{cases} k = 0{,}25 \\ C_0 = 10^{-1} \end{cases}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{0{,}25 \times 10^{-1}} = 40$$

$$\boxed{t_{1/2} = 40\ s}$$

b. Variation de $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale

$$C_0' = \frac{C_0}{10}$$

$$t'_{1/2} = \frac{1}{kC'_0} = \frac{1}{k\frac{C_0}{10}} = 10\left(\frac{1}{kC_0}\right) = 10t_{1/2}$$

$$\boxed{t'_{1/2} = 400\,s}$$

- *Pour* $C''_0 = 10C_0$

$$t''_{1/2} = \frac{1}{kC''_0} = \frac{1}{k10C_0} = \frac{1}{10}\left(\frac{1}{kC_0}\right) = \frac{1}{10}t_{1/2}$$

$$\boxed{t''_{1/2} = 4\,s}$$

Exercice_5

a. Ordre de la réaction

Supposons que la réaction est d'ordre 2

Donc $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$

$$\begin{cases} k = 2.10^{-2}\ usi \\ C_0 = 10^{-1}\ mol/L \end{cases}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2.10^{-2} \times 0{,}1} = 500$$

$$\boxed{t_{1/2} = 500\ s}$$

Or $t_{1/2} = 8\,\text{min}\ 20\ s = 8 \times 60 + 20 = 500s$

Par conséquent la réaction est d'ordre 2.

b. Date à laquelle 20% disparaissent

$$kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

$$C = C_0 - x$$

$x = 20\%\ C_0$

$C = 80\%\ C_0 = 0{,}8 C_0 = 8.10^{-2}\ mol/L$

$$t = \frac{1}{2.10^{-2}}\left(\frac{1}{8.10^{-2}} - 10\right)$$

$$\boxed{t = 125\ s}$$

c. Le temps de réaction si $C_0' = 10C_0$

$$t'_{1/2} = \frac{1}{kC_0'} = \frac{1}{k10C_0} = \frac{1}{10}\left(\frac{1}{kC_0}\right) = \frac{1}{10}t_{1/2}$$

$$t'_{1/2} = \frac{1}{10}(500) = 50\ s$$

$$t'_{1/2} = 50\ s$$

Exercice_6

a. La constante de vitesse

La réaction étant d'ordre 2

$$kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

$$\begin{cases} t = 40\,\text{min} \\ C_0 = 10^{-2}\ mol/L \\ C = \dfrac{50}{100}C_0 = \dfrac{50}{100}.10^{-2} = 5.10^{-3}\ mol/L \end{cases}$$

$$k = \frac{1}{40}\left(\frac{1}{5.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}\right)$$

$$\boxed{k = 2{,}5\ L.mol^{-1}\,\text{min}^{-1}}$$

b. Le temps de demi – réaction est 40 min

Vérifions :

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$\begin{cases} k = 2{,}5\ mol.L^{-1}\min^{-1} \\ C_0 = 10^{-2}\ mol/L \end{cases}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2{,}510^{-2}} = 40$$

$$\boxed{t_{1/2} = 40\,\text{min}}$$

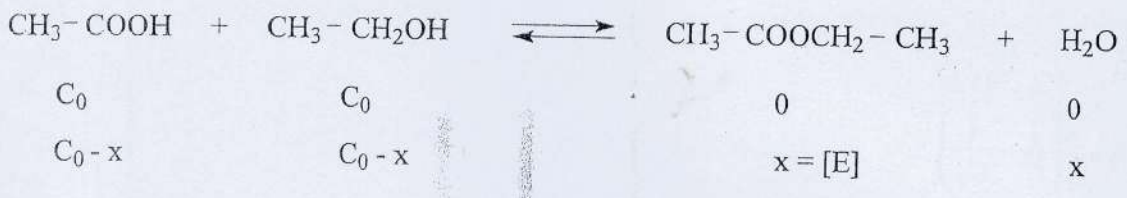
c. Si on double la concentration initiale, le $t_{1/2}$ sera :

$$t'_{1/2} = \frac{1}{kC'_0} = \frac{1}{k2C_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{kC_0}\right) = \frac{1}{2}t_{1/2}$$

$$\boxed{t'_{1/2} = 20\,\text{min}}$$

Exercice_7

Vérifions que cette réaction est d'ordre 2



	CH_3-COOH	+ CH_3-CH_2OH	$\rightleftharpoons$ $CH_3-COOCH_2-CH_3$	+ H_2O
A t = 0	C_0	C_0	0	0
A t ≠ 0	C_0 - x	C_0 - x	x = [E]	x

La réaction étant d'ordre 2

$$kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

C = concentration restante et $C = C_0 - [E]$

Pour $t_1 = 25\ min$

$C_1 = 1 - 0{,}20 = 0{,}8\,mol/L$

$$k_1 = \frac{1}{25}\left(\frac{1}{0,8} - 1\right) = 0,01$$

Pour $t_2 = 50\ min$

$$C_2 = 1 - 0,33 = 0,67\ mol/L$$

$$k_2 = \frac{1}{50}\left(\frac{1}{0,67} - 1\right) = 0,0098 \approx 0,01$$

Pour $t_3 = 100\ min$

$$C_3 = 1 - 0,50 = 0,5\ mol/L$$

$$k_3 = \frac{1}{100}\left(\frac{1}{0,5} - 1\right) = 0,01$$

Pour $t_4 = 150\ min$

$$C_4 = 1 - 0,60 = 0,4\ mol/L$$

$$k_4 = \frac{1}{150}\left(\frac{1}{0,4} - 1\right) = 0,01$$

Pour $t_5 = 200\ min$

$$C_5 = 1 - 0,67 = 0,33\ mol/L$$

$$k_5 = \frac{1}{200}\left(\frac{1}{0,33} - 1\right) = 0,01$$

On constate que $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = k_5$ *d'où la réaction est d'ordre 2.*

b. Le temps de demi – réaction :

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{10^{-2}} = 100\ L.mol^{-1}\ \min^{-1}$$

Exercice _ 8

a. Equation de la réaction

	CH_3-COOH	+	CH_3-CH_2OH	$\rightleftharpoons$	$CH_3-COOCH_2CH_3$	+	H_2O
A t = 0	C_0		C_0		0		0
A t ≠ 0	C_0 - x		C_0 - x		x = [E]		x

b. Montrons que la réaction est d'ordre 2.

La réaction est d'ordre 2 si et seulement si $kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

Pour $t_1 = 180s$

$$C_1 = 0{,}01 - 2{,}6.10^{-3} = 7{,}4.10^{-3}\, mol/L$$

$$k_1 = \frac{1}{180}\left(\frac{1}{7{,}4.10^{-3}} - 100\right) = 0{,}195\ Lmol^{-1}s^{-1}$$

Pour $t_2 = 240s$

$$C_2 = 0{,}01 - 3{,}17.10^{-3} = 6{,}83.10^{-3}\, mol/L$$

$$k_2 = \frac{1}{240}\left(\frac{1}{6{,}83.10^{-3}} - 100\right) = 0{,}193\ Lmol^{-1}s^{-1}$$

Pour $t_3 = 300s$

$$C_3 = 0{,}01 - 2{,}6.10^{-3} = 6{,}34.10^{-3}\, mol/L$$

$$k_3 = \frac{1}{300}\left(\frac{1}{6{,}34.10^{-3}} - 100\right) = 0{,}192\ Lmol^{-1}s^{-1}$$

Pour $t_4 = 360s$

$$C_4 = 0{,}01 - 4{,}11.10^{-3} = 5{,}19.10^{-3}\, mol/L$$

$$k_4 = \frac{1}{360}\left(\frac{1}{5{,}19.10^{-3}} - 100\right) = 0{,}193\ Lmol^{-1}s^{-1}$$

$k_1 = k_2 = k_3 = k_4$ *alors la réaction est d'ordre 2*

c. La constante de vitesse

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4}$$

$$k = \frac{0,195 + 0,193 + 0,192 + 0,193}{4} = 0,193$$

$$\boxed{k = 0,193\ L/mol/s}$$

Le temps de demi – réaction

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,193 \times 10^{-2}} = 518,13\ s$$

$$\boxed{t_{1/2} = 518,13\ s}$$

2. $n = \frac{0,67t}{t+17}$

a. La vitesse moyenne d'apparition de l'ester entre t_1 et t_2

$$V_{(t_1;t_2)} = \frac{n(t_2) - n(t_1)}{t_2 - t_1}\ mol/h$$

$$\begin{cases} t_1 = 0 \rightarrow n_1 = 0 \\ t_2 = 50h \rightarrow n_2 = \frac{0,67 \times 50}{50+17} = 0,5\ mol \end{cases}$$

$$V_{(t_1;t_2)} = \frac{0,5}{50} = 0,01\ mol/h$$

$$\boxed{V = 0,01\ mol/h}$$

b. La vitesse de formation de l'ester à t = 20h

$$V' = \frac{(0,67)(t+17) - 0,67t}{(t+17)^2} = \frac{0,67t + 11,39 - 0,67t}{(t+17)^2}$$

$$V' = \frac{11,39}{(t+17)^2}$$

A t = 20h

$$V' = \frac{11,39}{(20+17)^2}$$

$$\boxed{V' = 8,31.10^{-3}\ mol/h}$$

Exercice _ 9

1. a. La molécularité initiale de C_0

A l'équivalence $C_0 V_a = C_b V_b$

$$C_0 = \frac{C_b V_b}{V_a}$$

$$\begin{cases} V_a = 10\ cm^3 \\ V_b = 50\ cm^3 \\ C_b = 0,2\ mol/L \end{cases}$$

$$\Rightarrow\ C_0 = 1\ mol/L$$

b. Le mélange réactionnel est réalisé à température faible pour empêcher toute réaction dans les tubes.

2. a. Complétons le tableau

$$CH_3-COOH + CH_3-CHOH-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-COOCH(CH_3)-CH_3 + H_2O$$

A t = 0	C_0	C_0	0	0
A t ≠ 0	C_0 - x	C_0 - x	x = [E]	x

Les concentrations C de l'acide restant sont déterminées par dosage.

$$\begin{cases} C_0 = C = \dfrac{C_b V_b}{V_a} \\ [E] = C_0 - C \end{cases}$$

$$A\ t_1 = 25h\ ;\ V_b = 40\ cm^3$$

$$C_1 = \frac{0,2 \times 40}{10} = 0,8\ mol/L$$

$[E] = 1 - 0,8 = 0,2\ mol/L$

$A\ t_2 = 50h\ ;\ V_b = 33,5\ cm^3$

$C_2 = \frac{0,2 \times 33,5}{10} = 0,67\ mol/L$

$[E] = 1 - 0,67 = 0,33\ mol/L$

$A\ t_3 = 100h\ ;\ V_b = 25\ cm^3$

$C_3 = \frac{0,2 \times 25}{10} = 0,50\ mol/L$

$[E] = 1 - 0,5 = 0,5 mol/L$

$A\ t_4 = 150h\ ;\ V_b = 20,5\ cm^3$

$C_4 = \frac{0,2 \times 20,5}{10} = 0,41\ mol/L$

$[E] = 1 - 0,41 = 0,6 mol/L$

$A\ t_5 = 200h\ ;\ V_b = 16,5\ cm^3$

$C_5 = \frac{0,2 \times 16,5}{10} = 0,33\ mol/L$

$[E] = 1 - 0,33 = 0,67 mol/L$

$A\ t_6 = 210h\ ;\ V_b = 16,5\ cm^3$

$C_6 = ,33\ mol/L$

$[E] = 1 - 0,33 = 0,67 mol/L$

t(h)	0	25	50	100	150	200	210
C(mol/L)	1	0,8	0,67	0,5	0,41	0,33	0,33
[E](mol/L)	1-1 =0	1-0,8=0,2	0,33	0,5	0,6	0,67	0,67

b. Démontrons que la réaction est d'ordre 2.

La réaction est d'ordre 2 si et seulement si $kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

$$k_1 = \frac{1}{25}\left(\frac{1}{0,8} - 1\right) = 0,01\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{50}\left(\frac{1}{0,67} - 1\right) = 0,0098\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{100}\left(\frac{1}{0,5} - 1\right) = 0,01\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$$k_4 = \frac{1}{150}\left(\frac{1}{0,41} - 1\right) = 0,0095\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$$k_5 = \frac{1}{200}\left(\frac{1}{0,33} - 1\right) = 0,010\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$$k_6 = \frac{1}{210}\left(\frac{1}{0,33} - 1\right) = 0,0096\ Lmol^{-1}h^{-1}$$

$k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k_5 \approx k_6$ *alors la réaction est d'ordre 2*

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6}{6}$$

$$\boxed{k = 0,01\ L/mol/h}$$

c. Le temps de demi – réaction

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,01 \times 1} = 100$$

$$\boxed{t_{1/2} = 100\ h}$$

d. La vitesse moyenne de la réaction

$$V_{(t_1;t_2)} = \frac{[E]_{t2} - [E]_{t1}}{t_2 - t_1}$$

$\begin{cases} t_1 = 100h \rightarrow [E]_{t1} = 0{,}5\, mol/h \\ t_2 = 150h \rightarrow [E]_{t2} = 0{,}6\ mol/h \end{cases}$

$$V_{(t_1;t_2)} = \frac{0{,}6 - 0{,}5}{150 - 100} = 2.10^{-3}\ ml/h$$

$$\boxed{V_{(t_1;t_2)} = 2.10^{-3}\ ml/h}$$

e. Calculons :

La vitesse initiale disparition :

$v_0 = kC_0^2$

$v_0 = 0{,}01\ mol/L/h$

$\boxed{v_0 = \tan\alpha_0}$ *(voir cours)*

La vitesse à t = 50h

$v = kC^2$

$\begin{cases} k = 10^{-2}\ mol/L/h \\ C = C_0 - [E] = 1 - 0{,}33 = 0{,}67\, mol/L \end{cases}$

$v = 10^{-2} \times (0{,}67)^2 = 4{,}5.10^{-3}\, mol/L/h$

$v = 4{,}5.10^{-3}\, mol/L/h$

$$v_{t=50h} \approx v_{(25;100)} = \frac{0{,}5 - 0{,}2}{75}$$

$$\boxed{v_{t=50h} = 4{,}5.10^{-3}\, mol/L/h}$$

Exercice _ 10

Equation de la réaction

$$CH_3-COOCH_2-CH_3 + NaOH \rightleftharpoons CH_3\ COONa + CH_3-CH_2OH$$

A t = 0	C_0	C_0	0	0
A $t \neq 0$	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x

2. *Calculons*

- *La constante de vitesse :*

La réaction étant d'ordre 2 alors $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$

$C - C_0 - x$. *Si 20% disparaît alors il restera 80% de* C_0 *donc* $C = \frac{80}{100}C_0 = 8.10^{-3}\ mol/L$

$$k = \frac{1}{10}\left(\frac{1}{8.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}\right) = 2,5$$

$k = 2,5\ Lmol^{-1}\ \min^{-1}$

- ***Le temps de demi – réaction***

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2,5\times10^{-2}} = 40\,\min$$

b. Calculons

- ***La vitesse initiale***

$v_0 = kC_0^2$

$v_0 = 2,5\left(10^{-2}\right)^2$

$v_0 = 2,5.10^{-4}\ mol/L/\min$

- ***La vitesse à t = 10 min ($C = 8.10^{-3}$)***

$v = kC^2$

$\boxed{v = 1,6.10^{-4}\ mol/L/\min}$

Comparons ses vitesses $v_0 \succ v$ *car la concentration des réactifs diminue.*

c. L'expression x = f(t)

$$kt = \frac{1}{C_0} - \frac{1}{C}$$

$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$$

$$\frac{1}{C_0 - x} = \frac{C_0 kt + 1}{C_0}$$

$$(C_0 - x)(C_0 kt + 1) = C_0$$

$$C_0^2 kt + C_0 - xC_0 kt - x = C_0$$

$$C_0^2 kt + C_0 - xC_0 kt - x - C_0 = 0$$

$$C_0^2 kt = x(C_0 kt + 1)$$

$$x = \frac{C_0 kt}{kt + \frac{1}{C_0}}$$

$$\boxed{x = \frac{2{,}5.10^{-2} t}{2{,}5t + 100}}$$

d. La vitesse de formation de l'alcool à t = 40 min

$$\boxed{v = \frac{dx}{dt} = x'}$$

$$x' = \frac{(2{,}5.10^{-2})(2{,}5t + 100) - (2{,}5)(2{,}5.10^{-2} t)}{(2{,}5t + 100)^2}$$

$$x' = \frac{2{,}5}{(2{,}5t + 100)^2}$$

A $t = 40\ min$

$$x' = \frac{2{,}5}{(2{,}5 \times 40 + 100)^2} = 6{,}25.10^{-5}\ mol/L/\min$$

$$v = 6{,}25.10^{-5}\ mol/L/\min$$

Exercice _ 11

1. L'équation de la réaction

$CH_3 - COOH \longrightarrow CH_4 + CO$

2. *a. La loi de variation de la pression.*

$$kt = RT\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$$

Déduction de k

$$k = RT\left[\frac{1}{t}\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)\right]$$

b. Calculons en fonction de R et T les constantes k

	$CH_3 - COOH$	$\longrightarrow$	CH_4	+	CO
			0		0
A t = 0	P_0				
A t ≠ 0	$P_0 - x = P$		x		x

Recherche de P

$$P = P_0 - x$$

$$A\ t \neq 0 \quad P_0 - x + 2x = P_0 + x$$

$$x = P_T - P_0$$

$$P = P_0 - (P_T - P_0) = -2P_0 - P_T$$

t(min)	*0*	*10*	*30*	*+∞*
P_T(mm Hg)	*100*	*150*	*175*	*200*
P(mm Hg)	*100*	*50*	*25*	*0*

A t_1 = 10 min

$$k_1 = RT\left[\frac{1}{10}\left(\frac{1}{50} - \frac{1}{100}\right)\right] = 10^{-3}\,RT$$

A t_1 = 30 min

$$k_2 = RT\left[\frac{1}{30}\left(\frac{1}{25} - \frac{1}{100}\right)\right] = 10^{-3}\,RT$$

Nous avons $k_1 = k_2$ alors la réaction est d'ordre 2.

Exercice_ 12

1. ***La vitesse moyenne de disparition***

- ***Définition***

$mol/L/s \rightarrow \boxed{v_{(t1;\,t2)} = -\dfrac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}}$

- ***La valeur***

$A\, t_1 = 6\min \rightarrow C_1 = 0{,}72\ mol/L$

$A\, t_2 = 10\min \rightarrow C_2 = 0{,}36\ mol/L$

$$v_{(t1;\,t2)} = -\frac{(0{,}36 - 0{,}72)}{10 - 6}$$

$$v_{(t1;\,t2)} = 9.10^{-2}\ mol/L/\min$$

2. ***La date à la quelle la concentration de l'éthanol est C = 0,5 mol/L***

Soit t cette date. t est compris entre 6 et 10 min alors $v_{(6;\,t)} = 9.10^{-2}\ mol/L/\min$

$$9.10^{-2} = -\frac{(C_t) - (C_6)}{t - 6}$$

$$9.10^{-2} = -\frac{0{,}5 - 0{,}72}{t - 6} \Leftrightarrow (9.10^{-2})(t - 6) = 0{,}22$$

$$t - 6 = \frac{0{,}22}{9.10^{-2}}$$

$$t - 6 = 2{,}44$$

$$\boxed{t = 8{,}44\min}$$

3. ***La personne est autorisée à conduire si et seulement si :*** $C \prec C_e$

$$\begin{cases} C = 0{,}25\ mol/L \\ C_e = 0{,}5g/L = \dfrac{0{,}5}{M} = 0{,}010\,mol/L \end{cases}$$

$C \succ C_e$ *alors la personne n'est pas autorisée à conduire.*

Exercice _ 13

1. **a. Equation de la réaction**

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$$

b. Les concentrations initiales des réactifs

$$\left[S_2O_8^{2-}\right]_0 = \frac{C_1V_1}{V_1+V_2} = \frac{2.10^{-2}\times 500}{1000} = 10^{-2}\ mol/L$$

$$\left[S_2O_8^{2-}\right]_0 = 10^{-2}\ mol/L$$

$$\left[I^-\right]_0 = \frac{C_2V_2}{V_1+V_2} = \frac{4.10^{-2}\times 500}{1000} = 2.10^{-2}\ mol/L$$

$$\left[I^-\right]_0 = 2.10^{-2}\ mol/L$$

2. **a. Les avantages de l'eau glacée**

Bloquer la réaction avant dosage.

b. a. Graphe de $[I_2] = f(t)$ (A tracer sur papier millimétré)

c. Valeur limite de $[I_2]$

D'après les coefficients stœchiométriques ($S_2O_8^{2-}$ et I_2 ont même coefficient) concentration de I_2 limite égale à la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$

3. **Date à laquelle $[I_2] = ½\ [I_2]_{maxi}$**

A ce moment, $[I_2] = \frac{10}{2} = 5\ mmol/L$

$t_{1/2} = 5$ ~~mmol/L~~ min

	$S_2O_8^{2-}$	+ $2I^-$	⟶ $2SO_4^{2-}$	+ I_2
A t = 0	$10^{-2} = 10.10^{-3}$	$2.10^{-3} = 20.10^{-3}$	0	0
A $t_{1/2}$	$10.10^{-3} - x$	$20.10^{-3} - 2x$	$2x$	$x = 5.10^{-3}$

Composition du mélange

$$\begin{cases}[S_2O_8^{2-}] = 10.10^{-3} - 5.10^{-3} = 5.10^{-3}\, mol/L \\ [I^-] = 20.10^{-3} - 2\times 5.10^{-3} = 10.10^{-3}\, mol/L \\ [I_2] = 5.10^{-3}\, mol/L \end{cases}$$; $[SO_4^{2-}] = 2x = 10^{-3}\, mol/L$

4. ***Délerminons les vitesses d'apparition de I_2***
5. $V_0(I^-) = 2V_0(I_2)$

Exercice _ 14

1. *Un catalyseur est une substance chimique qui permet d'accélérer une réaction tout en restant intact après cette réaction.*

Dans cette réaction la catalyse est homogène car le catalyseur appartient à la même phase que le mélange réactionnel (liquide).

2. ***a. Les concentrations en H_2O_2***

	$2H_2O_2$	O_2	+	$2H_2O$
A t = 0	C_0	0		0
A t ≠ 0	C_0 -2x	x		2x

$$[H_2O_2]_r = [H_2O_2]_0 - 2x = C_0 - 2x$$

$$x = [O_2] = \frac{nO_2}{V}$$

$$nO_2 = \frac{V_{O_2}}{V}$$

$$x = \frac{nO_2}{V_m \times V}$$

$$Avec\ V = 1L \rightarrow x = \frac{V_{O_2}}{V_m}$$

$$[H_2O_2] = C_0 - \frac{2}{24}V_{O_2}$$

$$[H_2O_2] = 10^{-2} - \frac{1}{12}V_{O_2} = 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{12}$$

$-10.10^{-3}\ \frac{V_{O_2}}{12}10^{-3}$

$A\ t=0,\ [H_2O_2]=10^{-2}\ mol/L$

$A\ t=5\text{min},\ V_{O_2}=15cm^3$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{15}{12}\right).10^{-3}$

$[H_2O_2]=8,75.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=10\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{28}{12}\right).10^{-3}=7,67.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=15\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{39,4}{12}\right).10^{-3}=6,72.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=25\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{57,6}{12}\right).10^{-3}=5,2.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=35\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{71,6}{12}\right).10^{-3}=4,03.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=55\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{90,4}{12}\right).10^{-3}=2,46.10^{-3}\ mol/L$

$A\ t=75\text{min}$

$[H_2O_2]=\left(10-\frac{101,2}{12}\right).10^{-3}=1,57.10^{-3}\ mol/L$

Conclusion

t(min)	0	5	10	15	25	35	55	75
$[H2O2]10^{-3}$ mol/L	10	8,75	7,67	6,72	5,2	4,03	2,46	1,57

c. Vitesse de disparition de H_2O_2

A $t = 10$ min

$\boxed{v = -\tan\alpha}$ mol/L/min

$$\boxed{v_{t=18} = -\left(\frac{5,2-6,72}{10}\right)}$$

$v_{t=18} \approx 0,15$ ~~mol/L/min~~ mmol/L/min

$$\boxed{v_{t=18} = 9,12.10^{-3}\, mol/L/h}$$

Vitesse moyenne de disparition

$$\boxed{v_{(t1;\,t2)} = -\left(\frac{[H_2O_2]_{t2} - [H_2O_2]_{t1}}{t_2 - t_1}\right)}$$

$$\begin{cases} t_1 = 10\,\text{min} \rightarrow C_1 = 7,67.10^{-3}\, mol/L \\ t_2 = 45\,\text{min} \rightarrow C_2 = 3,15.10^{-3}\, mol/L \end{cases}$$ *(Déterminer graphiquement)*

$$v_{(t1;\,t2)} = -\frac{(3,15-7,67).10^{-3}}{45-10}$$

$$v_{(t1;\,t2)} = 0,13.10^{-3}\, mol/L/\text{min}$$

3. *Le temps de demi – réaction*

$$At = 0\,;\ [H_2O_2]_r = \frac{C_0}{2} = \frac{10}{2}10^{-3}$$

$$[H_2O_2] = 5.10^{-3}\, mol/L$$

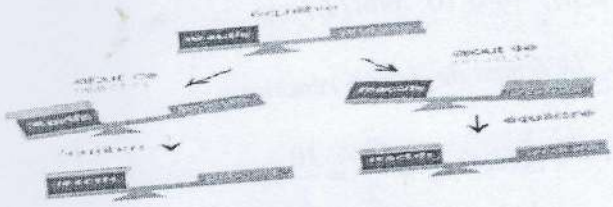
$t_{\frac{1}{2}} = 27$ min

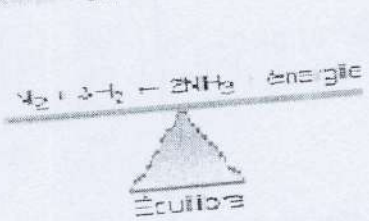
Remarque

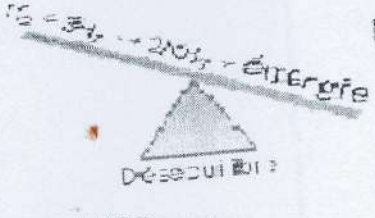
Les courbes seront tracées par les apprenants sur papiers millimétrés.

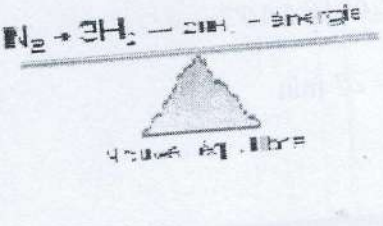
EQUILIBRES CHIMIQUES

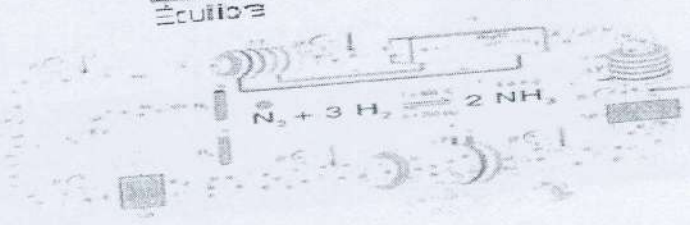












$$\frac{[A']^{a'} \cdot [B']^{b'} \cdots}{[A]^{a} \cdot [B]^{b} \cdots} = K$$

QUESTION_1

DEFINITIONS

1. Equilibre chimique, une phase, l'équilibre homogène, équilibre hétérogène, un facteur d'équilibre, la variance d'un système à l'équilibre.
2. Donner la règle des phases de Gibbs.

QUESTION_2

LOIS QUALITATIVES (LOIS DE DEPLACEMENT)

1. Donner le principe de modération de Le Chatelier
2. Citer 3 facteurs d'équilibres ; énoncer les lois relatives à leurs influences.

QUESTION_3

LOIS QUANTITATIVES
(LOIS D'ACTION DE MASSE DE WAAGE ET GULDBERG)

1. Enoncer les lois quantitatives des équilibres chimiques.

1.1. Pour un système homogène

1.2. Pour un système hétérogène.

2. Etablir l'expression de Kc puis la relation entre Kc et Kp.

Question _ 1

DEFINITIONS

1. Définitions

- **Une phase:** est toute partie homogène d'un système.

En règle générale :

- 1 gaz → une phase et plusieurs gaz → une phase
- un liquide → une phase et plusieurs liquides miscibles → une phase
- un solide → une phase ; chaque solide est une phase ; n(solides) → n(différentes) phases.

- **L'équilibre chimique :** est l'état ou deux réactions inverses se limitent mutuellement. C'est l'état où le mélange réactionnel n'évolue plus.

- **Les types d'équilibres chimiques :** on distingue l'équilibre homogène et l'équilibre hétérogène.

* **L'équilibre homogène :** est l'équilibre dans lequel le mélange réactionnel constitue une seule phase.

a) $CH_3 - COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$

b) $2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2 + I_2$

c) $PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$

d) $N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$

e) $2NH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2 + 3H_2$

* **L'équilibre hétérogène :** est l'équilibre dans lequel le mélange réactionnel constitue plusieurs phases.

a) $\underset{(s)}{CaCO_3} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{(s)}{CaO} + \underset{(g)}{CO_2}$

b) $\underset{(s)}{3Fe} + \underset{(g)}{4H_2O} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{(g)}{4H_2} + \underset{(s)}{Fe_3O_4}$

- **Un facteur d'équilibre :** est un paramètre variable indépendant dont la modification fait déplacer

l'équilibre.

- **Les facteurs d'équilibre sont :** la température, la concentration et la pression.
- **La variance d'un système à l'équilibre :** est le nombre maximal de facteurs que l'on peut changer en même temps sans rompre l'équilibre considéré.

2. Règle des phases de Gibbs

La variance d'un système à l'équilibre est donnée par la formule :

~~$V = C + 2 - \varphi$~~ ~~ou~~ $v = c + k - \varphi$

avec $k = 2$ ou $k = 1$

$C = n - 1$: *nombre de constituants indépendants ;*

φ = *nombre de phases ;*

2 : est le nombre qui tient compte de la contribution de la température et celle de la pression. Lorsque l'un de ces facteurs (température ou pression) n'influe pas sur l'équilibre, sa contribution devient 0. La formule devient :

$$\boxed{V = C + 1 - \varphi}$$

Application 1 Calcule les variances

$$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$$

$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 3$

$$\underset{\textbf{(s)}}{3Fe} + \underset{\textbf{(4Vm)}}{4H_2O} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{\textbf{(4Vm)}}{4H_2} + \underset{\textbf{(s)}}{Fe_3O_4}$$

$V = C + 1 - \varphi \quad \begin{cases} C = 3 \\ \varphi = 3 \end{cases} \Rightarrow V = 1$

$$\underset{\textbf{(2Vm)}}{2HI} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{\textbf{(2Vm)}}{H_2 + I_2}$$

$V = C + 1 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 2$

l'équilibre.

- **Les facteurs d'équilibre sont :** la température, la concentration et la pression.
- **La variance d'un système à l'équilibre :** est le nombre maximal de facteurs que l'on peut changer en même temps sans rompre l'équilibre considéré.

2. Règle des phases de Gibbs

La variance d'un système à l'équilibre est donnée par la formule :

~~$V = C + 2 - \varphi$~~ ~~ou~~ $v = c + k - \varphi$

avec $k = 2$ ou $k = 1$

$C = n - r$: *nombre de constituants indépendants ;*

φ = *nombre de phases ;*

2 : est le nombre qui tient compte de la contribution de la température et celle de la pression.

Lorsque l'un de ces facteurs (température ou pression) n'influe pas sur l'équilibre, sa contribution devient 0. La formule devient :

$$\boxed{V = C + 1 - \varphi}$$

Application 1 Calcule les variances

$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$

$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 3$

$3Fe + 4H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 4H_2 + Fe_3O_4$

(s) (4Vm) (4Vm) (s)

$V = C + 1 - \varphi \quad \begin{cases} C = 3 \\ \varphi = 3 \end{cases} \Rightarrow V = 1$

$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2 + I_2$

(2Vm) (2Vm)

$V = C + 1 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 2$

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

$$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 1 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 2$$

$$CO + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2$$

$$V = C + 1 - \varphi \quad \begin{cases} C = 3 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 3$$

$$2NH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2 + 3H_2$$

$$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 3$$

$$CaCO_3\ (s) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO\ (s) + CO_2\ (1Vm)$$

$$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 3 \end{cases} \Rightarrow V = 1$$

$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$V = C + 2 - \varphi \quad \begin{cases} C = 2 \\ \varphi = 1 \end{cases} \Rightarrow V = 3$$

Question _ 2

LES LOIS QUALITATIVES OU LOIS DE DEPLACEMENT DES EQUILIBRES

Elles permettent d'étudier l'influence d'un facteur d'équilibre sur un équilibre. Ce sont les applications du principe de modération dc Lc chatelier.

1. Principe de modération de Le chatelier

La modification d'un facteur d'équilibre fait déplacer l'équilibre dans le sens contraire de ce facteur.

2. Enoncé des lois de déplacement des équilibres

2.1. Influence de la température : Lois de Vant'Hoff

Dans un système à l'équilibre sous pression constante

* Lors d'une élévation de température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique

* Lors d'une diminution de température, l'équilibre se déplace le sens exothermique

Exemple :

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B + C + (Q\ KJ)$$

L'équilibre se déplace dans le sens (1) lors d'une diminution de température

2.2. Influence de la pression : Loi de Le chatelier

Dans un système à l'équilibre à température constante

* Lors d'une augmentation de pression, l'équilibre se déplace dans le sens qui va vers le plus petit nombre de moles gazeuses.

* Lors d'une diminution de pression, l'équilibre se déplace dans le sens qui va vers le plus grand nombre de moles gazeuses.

Exemple :

$$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$$

L'équilibre se déplace dans le sens (1) lors d'une diminution de pression.

2.3. Influence de la concentration : loi de modération

Dans un système à l'équilibre :

* Lorsqu'on augmente la concentration d'un corps, l'équilibre se déplace dans le sens de la disparition de ce corps.

* Lorsqu'on diminue la concentration d'un corps, l'équilibre se déplace dans le sens de l'apparition de ce corps.

Exemple :

$$CH_3 - COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$$

L'équilibre se déplace dans le sens (1) lors d'une augmentation de la concentration de l'alcool ou de l'acide et dans le sens (2) lors d'une diminution de la concentration de l'alcool ou de l'acide.

Question _ 3

LES LOIS QUANTITATIVES OU LOIS D'ACTION DE MASSES DE WAAGE ET DE GULDBERG

Les lois quantitatives permettent de calculer les constantes d'équilibres en vue de déterminer la composition d'un mélange à l'équilibre.

1. Enoncés des lois quantitatives

1.1. Pour un système homogène

Soit l'équilibre homogène suivant en phase gazeuse :

$$\alpha A + \beta B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \lambda C + \gamma D$$

- **Enoncé des concentrations :** Dans un système homogène à l'équilibre à température constante, il existe un rapport constant entre le produit des concentrations des corps formés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques et le produit des concentrations des corps engagés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques.

$$Kc = \frac{[C]^{\lambda}[D]^{\gamma}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$

Kc est la constante d'équilibre relative aux concentrations

- **Enoncé des pressions partielles :** Dans un système homogène à l'équilibre à température constante, il existe un rapport constant entre le produit des pressions partielles des corps formés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques et le produit des pressions partielles des corps engagés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques.

$$Kp = \frac{(P_C)^{\lambda}(P_D)^{\gamma}}{(P_A)^{\alpha}(P_B)^{\beta}}$$

Kp est la constante d'équilibre relative aux pressions partielles

1.2. Pour un système hétérogène

On ne considère que les phases gazeuses. Pour cela :

- **Enoncé des concentrations :** Dans un système hétérogène à l'équilibre à température constante, il

existe un rapport constant Kc entre le produit des concentrations des gaz formés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques et le produit des concentrations des gaz engagés élevées à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques.

- **Enoncé des pressions :** Dans un système hétérogène à l'équilibre à température constante, il existe un rapport constant Kp entre le produit des pressions des gaz formés élevés à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques.

$$\underset{g}{\alpha A} + \underset{g}{\beta B} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \underset{s}{\lambda C} + \underset{g}{\gamma D}$$

$$Kc = \frac{[D]^{\gamma}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} \qquad Kp = \frac{(P_D)^{\gamma}}{(P_A)^{\alpha}(P_B)^{\beta}}$$

2. Etablissons

2.1. L'expression de Kc

$$\alpha A + \beta B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \lambda C + \gamma D$$

La vitesse de la réaction

- **Dans le sens 1 est :**

$$v_1 = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \Rightarrow k_1 = \frac{v_1}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$

- **Dans le sens 2 est :**

$$v_2 = k_2[C]^{\alpha}[D]^{\beta} \Rightarrow k_2 = \frac{v_2}{[C]^{\lambda}[D]^{\gamma}}$$

Par définition $Kc = \frac{k_1}{k_2}$

$$Kc = \frac{v_1}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} \times \frac{[C]^{\lambda}[D]^{\gamma}}{v_2}$$

A l'équilibre $v_1 = v_2$ donc

$$Kc = \frac{[C]^{\lambda}[D]^{\gamma}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$

1.2. La relation entre Kc et Kp

On sait que :

$$Kc = \frac{[C]^{\lambda}[D]^{\gamma}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$

Or en phase gazeuse :

$$C = \frac{P}{RT} \Rightarrow \begin{cases} [A] = \frac{P_A}{RT} \; ; \; [B] = \frac{P_B}{RT} \\ [C] = \frac{P_C}{RT} \; ; \; [D] = \frac{P_D}{RT} \end{cases}$$

Par conséquent

$$Kc = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^{\lambda}\left(\frac{P_D}{RT}\right)^{\gamma}}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^{\alpha}\left(\frac{P_B}{RT}\right)^{\beta}} = \frac{(P_C)^{\lambda}(P_D)^{\gamma}(RT)^{-(\lambda+\gamma)}}{(P_A)^{\alpha}(P_B)^{\beta}(RT)^{-(\alpha+\beta)}}$$

$$Kc = \frac{(P_C)^{\lambda}(P_D)^{\gamma}}{(P_A)^{\alpha}(P_B)^{\beta}}(RT)^{(\alpha+\beta)-(\lambda+\gamma)}$$

$$\begin{cases} Kp = \frac{(P_C)^{\lambda}(P_D)^{\gamma}}{(P_A)^{\alpha}(P_B)^{\beta}} \\ \Delta n = (\lambda+\gamma)-(\alpha+\beta) \Rightarrow (\alpha+\beta)-(\lambda+\gamma) = -\Delta n \end{cases}$$

La relation entre Kc et Kp est :

$$\boxed{Kc = Kp(RT)^{-\Delta n}}$$

Application 1

On réalise l'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol.

1. A l' instant initial, on part de 180g d'acide et 138g d'alcool.

a. Quelle est la composition du mélange réactionnel à t = 0.

b. Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ; en déduire Kc.

2. On reprend l'expérience à la même température en mélangeant 120g d'acide et 46g d'alcool.

a. Quelle est la composition du mélange au nouvel équilibre ?

b. A l'issue de cet équilibre on ajoute 23g d'alcool.

b1. Dans quel sens se déplace l'équilibre.

b2. Quelle est la composition du mélange au nouvel équilibre ?

c. A l'issue du dernier équilibre, on introduit 0,5 mol d'ester.

Trouver la composition du mélange lorsque l'équilibre sera atteint.

d. Que se passe t – il lorsqu'on élimine H_2O.

Solution

1. Composition du mélange à l'équilibre

Les quantités matières à t = 0.

$$\begin{cases} n_0(acide) = \dfrac{m(acide)}{M(acide)} = \dfrac{180}{60} = 3\,mol \\ n_0(alcool) = \dfrac{m(alcool)}{M(alcool)} = \dfrac{138}{46} = 3\,mol \end{cases}$$

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$CH_3-COOC_2H_5$	+ H_2O
A t = 0	3	3		0	0
A t ≠ 0	$\frac{1}{3}\times 3 = 1$	1		$\frac{2}{3}\times 3 = 2$	2

A l'équilibre :

$$\begin{cases} n(acide) = 1\,mol = n(alcool) \\ n(ester) = n(eau) = 2\,mol \end{cases}$$

Déduction de Kc

$$Kc = \frac{[Ester]\cdot[eau]}{[Acide]\cdot[alcool]}$$

$$Kc = \frac{\frac{n_E}{V}\cdot\frac{n_e}{V}}{\frac{n_A}{V}\cdot\frac{n_a}{V}} = \frac{n_E\cdot n_e}{n_A\cdot n_a}$$

$$Kc = \frac{2\times 2}{1\times 1} = 4$$

$$\boxed{Kc = 4}$$

2. a. Composition du mélange au nouvel équilibre

Les quantités de matière à t = 0

$$\begin{cases} n_0(acide) = \dfrac{120}{60} = 2\,mol \\ n_0(alcool) = \dfrac{46}{46} = 1\,mol \end{cases}$$

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$CH_3-COOC_2H_5$	+ H_2O
A t = 0	2	1		0	0
A t ≠ 0	2 - x	1 - x		x	x

$$Kc = \frac{n_E \cdot n_e}{n_A \cdot n_a} = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

$$\frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4 \text{ avec } x \le 1$$

Voir P. 134

$$4(x^2 - 3x + 2) = x^2 \Leftrightarrow 3x^2 - 12x + 8 = 0$$

$$\Delta = 36 - 24 = 12 = (3{,}46)^2$$

$$x_1 = \frac{6 - 3{,}46}{3} = 0{,}84$$

$$x_2 = \frac{6 + 3{,}46}{3} = 3{,}15 \ge 1 \ (a\ rejeté)$$

$$x = x_1 = 0{,}84$$

Donc à l'ensemble on a :

n(acide)	n(alcool)	nE	n(eau)
2 − 0, 84 = 1,16	1 − 0,84 = 0,16	0,84	0,84

b. Lorsqu'on ajoute 23g d'alcool

Soit $\frac{23}{46} = 0{,}5\ mol$

1. L'équilibre se déplace de le sens (1)
2. Composition au nouvel équilibre

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$CH_3-COOC_2H_5$	+ H_2O
				0,84	0,84
A t = 0	1,16	1,16 -0,5			
A t ≠ 0	1,16 - x'	0,66 - x'		0,84 + x'	0,84 + x'
	Y_1	Y_2		X	X

$$Kc = \frac{(0,84+x')^2}{(1,16-x')(0,66-x')} \qquad x' \leq 0,66$$

c. Lorsqu'on ajoute 0,5 mol

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$CH_3-COOC_2H_5$	+ H_2O
				X	X
A t = 0	Y_1	Y_2			
A t ≠ 0	$Y_1 + x_1$	$Y_2 + x_1$		X - x_1	X - x_1

$Kc = \dfrac{(X-x_1)^2}{(Y_1+x_1)(Y_2+x_1)} = 4$; **Résoudre cette équation pour déterminer x_1**

d. Lorsqu'on élimine H_2O la réaction devient totale dans le sens (2).

Application 2

La décomposition du pentachlorure de phosphore se fait selon l'équilibre suivant :

$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$

A 27°C sous 2 atmosphères 40% de PCl_5 sont dissociés

1. Le coefficient de dissociation a de PCl_5. En déduire en fonction de α et n_0 les nombres de mole totale (n_t) de PCl_5 et de PCl_3 à l'équilibre.
2. Exprimer les pressions des constituants en fonction de α et de la pression totale P à l'équilibre. En déduire les valeurs de Kp et de Kc à 27°C sous 4 atmosphères.

Calculer alors le coefficient de dissociation α' de PCl_5.

Application 3

On considère l'équilibre chimique :

$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$

A 40°C sous 4 atmosphères la densité du mélange réactionnel à l'équilibre est 2,34.

a. Calculer la pression partielle de chaque constituant à l'équilibre et en déduire Kc et Kp.
b. Trouver la composition du mélange à l'équilibre sous 2 atmosphères.

Solution 2

1. Coefficient de dissociation

		PCl_5	$\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	PCl_3	+	Cl_2
à l'équilibre	A t = 0	n_0		0		0
	A t ≠ 0	$n_0 - n$		n		n

* Par définition :

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \Rightarrow n = \alpha \cdot n_0$$

Les nombres de moles totale

$$n_t = n_0 - n + n + n$$

$$n_t = n_0 + n$$

$$n_t = n_0 + \alpha n_0 \Rightarrow n_t = n_0(1+\alpha)$$

$$\boxed{n_t = n_0(1+\alpha)}$$

$$n(PCl_5) = n_0 - n$$

$$n(PCl_5) = n_0 - \alpha n_0 = n_0(1-\alpha)$$

$$\boxed{n(PCl_5) = n_0(1-\alpha)}$$

$$\boxed{n(PCl_3) = n(Cl_2) = n_0\alpha}$$

2. Les pressions partielles

BAC ! $\boxed{\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n_t}}$

$$\frac{P_{PCl_5}}{P} = \frac{n_{PCl_5}}{n_t} \Rightarrow P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5}}{n_t} P$$

$$P_{PCl_5} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P$$

$$\boxed{P_{PCl_5} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} \cdot P}$$

$$P_{PCl_3} = P_{PCl_2} = \frac{n_{PCl_3}}{n_t} P$$

$$P_{PCl_3} = \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1+\alpha)} P$$

$$\boxed{P_{PCl_5} = P_{PCl_2} = \frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P}$$

Déduction

$$Kp = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{PCl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$Kp = \frac{\left(\frac{\alpha}{(1+\alpha)} \cdot P\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P\right)} = \frac{\alpha^2 P^2}{(1+\alpha)^2} \times \frac{1+\alpha}{(1-\alpha)P}$$

$$Kp = \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \cdot P$$

$$\boxed{Kp = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P}$$

Application Numérique

$$\begin{cases} \alpha = 40\% = 0{,}4 \\ P = 2\,atm \end{cases}$$

$$Kp = \frac{(0{,}4)^2}{1-(0{,}4)^2} \times 2$$

$$\boxed{Kp = 0{,}38\ atm}$$

$$Kc = Kp(RT)^{-\Delta n}$$

$$\begin{cases} R = 0{,}082 \\ T = t + 273 = 27 + 273 = 300°K \\ \Delta n = 2 - 1 = 1 \end{cases}$$

$$Kc = \frac{Kp}{RT} = \frac{0{,}38}{0{,}082 \times 300}$$

$$\boxed{Kc = 0{,}025}$$

3. Sous P' = 4 atm

* L'équilibre se déplace dans le sens (2)

* Valeur de α'

$$\text{A t} = 27°\text{C},\ Kp = Cste \Rightarrow Kp = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2}\cdot P'$$

$$Kp\left(1-\alpha'^2\right) = \alpha'^2 \cdot P' \Rightarrow Kp - Kp\alpha'^2 = \alpha'^2 \cdot P'$$

$$Kp = Kp\alpha'^2 + \alpha'^2 \cdot P' = \alpha'^2\left(Kp + P'\right)$$

$$\boxed{\alpha' = \sqrt{\frac{Kp}{Kp+P'}}}$$

$$\alpha' = \sqrt{\frac{0{,}38}{0{,}38+4}}$$

$$\alpha' = 0{,}29$$

Solution 3

La pression partielle

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

à l'éq

A t = 0	n_0	0
A t ≠ 0	n_0 - n	2n

$$P_{PN_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_t} P$$

$$P_{PNO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_t} P$$

$$n_t = n_0 - n + 2n = n_0 + n \text{ et } \boxed{n_t = n_0(1+\alpha)}$$

$$n(N_2O_4) = n_0 - \alpha n_0 = n_0(1-\alpha)$$

$$n(NO_2) = 2n = 2n_0\alpha$$

$$\boxed{P_{N_2O_4} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\cdot P}$$

$$P_{NO_2} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} P$$

$$\boxed{P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)} P}$$

Recherche de α

BAC ! $\boxed{\frac{d_0}{d} = \frac{n_t}{n_0} = \frac{n_0(1+\alpha)}{n_0}}$

$$\frac{d_0}{d} = 1+\alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{d_0}{d} - 1$$

$$\begin{cases} d_0 = d(N_2O_4) = \dfrac{M(N_2O_4)}{29} = \dfrac{92}{29} = 3{,}17 \\ d = 2{,}34 \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{3{,}17}{2{,}34} - 1$$

$$\boxed{\alpha = 0{,}35}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{(1-0{,}35)}{(1+0{,}35)} \times 4$$

$$\boxed{P_{N_2O_4} = 1{,}925 \ atm}$$

$$P_{NO_2} = \frac{(2\times 0{,}35)}{(1+0{,}35)} \times 4$$

$$\boxed{P_{NO_2} = 2{,}07 \ atm}$$

$$Kp = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$Kp = \frac{(2{,}07)^2}{1{,}925}$$

$$\boxed{Kp = 2{,}23 \ atm}$$

$$\boxed{Kc = Kp(RT)^{-\Delta n}}$$

$$\begin{cases} R = 0{,}082 \\ T = t + 273 = 40 + 273 = 313°K \\ \Delta n = 2 - 1 = 1 \end{cases}$$

$$Kc = \frac{Kp}{RT} = \frac{2{,}23}{0{,}082 \times 313}$$

$$\boxed{Kc = 0{,}0868 \ atm}$$

2. La composition du mélange

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

A t = 0	n_0	0
A t ≠ 0	$n_0(1-\alpha)$	$2n_0\alpha$

Recherche de α'

$$\text{A t} = 27°C,\ Kp = Cste \quad \Rightarrow \quad Kp = \frac{4\alpha'^2 \cdot P}{(1+\alpha')^2} \times \frac{1+\alpha'}{(1-\alpha')P'}$$

$$Kp = \frac{4\alpha'^2 \cdot P'}{1-\alpha'^2} \quad \Rightarrow \quad (1-\alpha'^2)Kp = 4\alpha'^2\ P'$$

$$Kp - \alpha'^2 \cdot Kp' = 4\alpha'^2\ P'$$

$$Kp = \alpha'^2\ (Kp + 4P')$$

$$\boxed{\alpha' = \sqrt{\frac{Kp}{Kp + 4P'}}}$$

$$\alpha' = \sqrt{\frac{2{,}23}{2{,}23 + 8}}$$

$$\alpha' = 0{,}47$$

d'où à l'éq, on a: $\begin{cases} n(N_2O_4) = 0{,}53\ mol \\ n(NO_2) = 0{,}94\ mol \end{cases}$

ENONCES

Exercice 1

On fait agir un acide carboxylique A sur un alcool B. On obtient le corps E de formule $CH_3 - COO - C_2H_5$.

1. a. Comment appelle t – on une telle réaction ?

b. Trouver les formules de A et B dont dérive E, puis écrire l'équation – bilan de la réaction (on donne le nom de A, B et E).

c. Comment peut – on accélérer la dissociation de l'acide ?

2. Calculer la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires si on part d'une mole de A et d'une mole de B.

3. Quelle serait la composition du mélange à l'équilibre si l'on doublait le nombre de male de l'acide (le nombre de mole de l'alcool étant toujours 1 mole) à la même température.

Exercice 2

Soit la réaction de dissociation réversible du monoxyde de carbone à 900°C.

$$2\,CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + C$$

a. Quelle est la variance de ce système.

b. Indiquer l'influence d'une variation de température sur ce système sachant qu'il est exothermique dans le sens 1.

c. Comment une variation de pression agit – elle sur lui ?

d. Etablir les expressions des constantes d'équilibre relatives aux concentrations molaires et pressions partielles pour ce système et donner la relation existant entre ces deux constante.

Exercice 3

Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse :

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

1. Calculer la variance de ce système.

Quels facteurs de l'équilibre peut – on choisir pour définir ce système ?

2. Exprimer en fonction de la pression totale P et du degré de dissociation α, la constante d'équilibre Kp relative aux pressions partielles. Préciser l'unité.
3. Sachant qu'à 27°C, sous une pression P = 1atm, Kp = 0,17 (unité ?) ; calculer le coefficient de dissociation α.
4. Etablir pour ce système, la relation entre Kp et Kc. Calculer Kc à 27°C.
5. Sous quelle pression aurait – on un degré de dissociation de 0,6 ? (t = 27°C).

Exercice 4

Soit la réaction

$$O_2 + 2Cl_2 \longrightarrow 2Cl_2O$$

A l'équilibre dans un récipient clos, la pression totale est 24 atm ; la pression de dioxygène est 3 atm et celle du dichlore est 2 atm. Calculer Kp

Exercice 5

On considère la dissociation de l'acide iodhydrique :

$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

Sachant qu'on est parti de 2 moles de HI et qu'à l'équilibre 25% de l'acide se sont dissociés, on demande :

1. La composition du mélange à l'équilibre.
2. Calculer Kc et Kp.
3. Que se passe t – il si on introduit dans le mélange 2 moles d'hydrogène.

Quel est alors le degré de dissociation de l'acide ?

Exercice 6

On fait agir de l'acide éthanoïque sur l'alcool primaire de formule brute C_3H_8O.

1. Ecrire l'équation bilan de la réaction, en indiquant les noms des produits mis en jeu et des produits formés.
2. La réaction a lieu à froid et le mélange initial est constitué de 0,5 mol d'acide et 0,5 mol d'alcool.

a. Le nombre de moles d'acides restant est 0,210 à l'instant t_1 = 2h et 0,168 à l'instant t_2 = 5h. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide.

b. A l'équilibre, le nombre de moles d'acide restant est 0,167. Calculer la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires.

Exercice 7

Soit le mélange d'alcool éthylique et d'acide acétique, le système évolue vers l'équilibre. A l'équilibre à 15°C, 1 litre de solution renferme 15g d'alcool éthylique, 20g d'acide acétique, 56g d'acétate d'éthyle et 12g d'eau.

a. Calculer la constante d'équilibre Kc.

b. On ajoute 20g d'acide acétique au mélange. Dans quel sens évolue l'équilibre ?

Déterminer les concentrations en acide, alcool, ester et eau du nouvel équilibre qui s'établit.

Exercice 8

On fait réagir une mole d'acide éthanoïque et une mole d'éthanol.

1. Ecrire l'équation – bilan de la réaction.
2. Au bout de quelques temps la masse des produits ne varie plus, il reste alors 20g d'acide.

a. Pourquoi tout l'acide n'a pas réagit ?

b. Quelle est la masse d'ester formée ?

c. Calculer Kc

3. On fait réagir 5 moles d'acide éthanoïque avec 1 mole d'éthanol. Sachant qu'il se forme 0,97 mole d'ester à l'équilibre. Quelle est la composition du mélange obtenu ?

Quelle a été l'influence de cette modification sur l'équilibre ? Par quel moyen aurait – on pu obtenir un résultat semblable ?

Exercice 9

On considère l'équilibre suivant à 52°C :

$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

Le degré de dissociation de HI est $\alpha = 0{,}245$.

Calculer Kp à cette température et déduire la valeur de Kc.

Exercice 10

On considère l'équilibre :

$PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2$

A 300°C, la constante d'équilibre de cette réaction est Kp = 11,5 atm. On introduit dans un récipient maintenu à 300°C une quantité de P_{Cl5} telle que $P_{PCl5} = 10$ atm avant que P_{Cl5} n'ait commencé à se dissocier.

a. Quelles sont les valeurs P_{Cl2} ; P_{PCl3} ; P_{PCl5} lorsque l'équilibre est rétablit à 300°C.

b. Une fois l'équilibre rétablit, supposons que le volume du mélange réactionnel soit multiplié par 10. Quelles sont les valeurs des pressions partielles après rétablissement de l'équilibre ?

Exercice 11

A 1115°K la constante Kp de la réaction ci – dessous est 0,168 mm Hg

$2AgI_{(l)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + 2HI_{(g)}$

1. Exprimer Kp en atm.
2. Calculer la valeur de la constante Kc de cet équilibre à cette température.
3. Calculer les nouvelles valeurs des constantes K_c' et K_p' lorsque l'équilibre est écrit de la façon suivante :

$Ag_{(s)} + HI_{(g)} \rightleftharpoons AgI_{(s)} + \frac{1}{2}HI_{(g)}$

Exercice 12

Soit la réaction suivante en milieu homogène liquide :

$A + 2B \rightleftharpoons C$

A l'équilibre pour une température donnée, on a 0,2 mole de A ; 0,4 mole de B et 2 moles de C.

a. Calculer la constante d'équilibre Kc relative à cet équilibre sachant que la réaction à lieu dans un récipient de volume V.

b. Calculer la valeur de Kc pour V = 5L ; donner sa dimension.

Exercice 13

La constante d'équilibre de la réaction

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

A pour valeur 0,63 à 986°C. On place dans un récipient à cette température un mélange de 1 mole de vapeur d'eau et 3 moles d'oxyde de carbone, la pression étant 2 atm.

1. Quelle est la pression totale à l'équilibre ?
2. Combien de moles d'hydrogène sont présent à l'équilibre.
3. Quelle est la pression partielle de chacun des gaz dans le mélange à l'équilibre.

Exercices sur les équilibres chimiques

Expression de la constante d'équilibre K_c

Exercice 1 Écrivez les expressions de l'équilibre pour K_c pour chacune des expressions ci-dessous.

a) $CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightleftharpoons CH_3OH\ (g)$

b) $CO\ (g) + H_2O\ (g) \rightleftharpoons CO_2\ (g) + H_2\ (g)$

c) $PC\ell_3\ (g) + C\ell_2\ (g) \rightleftharpoons PC\ell_5\ (g)$

d) $2\ NO_2\ (g) + 4\ H_2\ (g) \rightleftharpoons N_2\ (g) + 4\ H_2O\ (g)$

e) $2\ H_2S\ (g) + 3\ O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ H_2O\ (g) + 2\ SO_2\ (g)$

f) $Ca(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (aq.) + 2\ OH^-\ (aq.)$

g) $2\ H_2O\ (\ell) \rightleftharpoons H_3O^+\ (aq.) + OH^-\ (aq.)$

h) $Ni\ (s) + 4\ CO\ (g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4\ (g)$

Exercice 2 Montrez que, pour l'équation $PC\ell_3\ (g) + C\ell_2\ (g) \rightleftharpoons PC\ell_5\ (g)$ les données suivantes obtenues à l'équilibre vérifient la constance de l'expression d'un système à l'équilibre.

Expérience	$[PC\ell_3]$ / mol L^{-1}	$[C\ell_2]$ / mol L^{-1}	$[PC\ell_5]$ / mol L^{-1}
I	0.23	0.055	0.0023
II	0.15	0.37	0.010
III	0.99	0.47	0.085
IV	3.66	1.50	1.00

Exercice 3 Quelle information générale obtient-on en observant l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre ?

Exercice 4 Calculez la constante d'équilibre K_c à la température de 763.80 K pour l'équation $2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$. A l'équilibre, les concentrations sont les suivantes : $[I_2] = 0.406$ mol/L ; $[H_2] = 0.172$ mol/L ; $[HI] = 1.78$ mol/L.

Exercice 5 A 500°C, $K_c = 6.0 \cdot 10^{-2}$ pour la réaction $3\ H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ NH_3\ (g)$. Quelle est la concentration de N_2 dans le mélange à l'équilibre, sachant que $[H_2] = 0.250$ mol/L et $[NH_3] = 0.050$ mol/L ?

Expression de la constante d'équilibre K_p

Exercice 6 Exprimez la constante d'équilibre K_p pour chacune des réactions de l'exercice 1 faisant intervenir des substances à l'état gazeux.

Exercice 7 Calculez K_p pour la formation de l'ammoniac à 2980 K. A l'équilibre, les pressions partielles sont les suivantes : $p(NH_3) = 2.6$ atm ; $p(N_2) = 0.080$ atm ; $p(H_2) = 0.050$ atm.

Exercice 8 A 25°C, $K_p = 7.13\ atm^{-1}$ pour la réaction $2\ NO_2\ (g) \rightleftharpoons N_2O_4\ (g)$. A l'équilibre, la pression partielle de NO_2 dans un récipient est de 0.15 atm. Quelle est la pression de N_2O_4 dans le mélange ?

Variation des conditions d'équilibre

Exercice 9 Déterminez le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on augmente la pression.

a) $C\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,CO\,(g)$

b) $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$

c) $N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$

Exercice 10 Pour les réactions suivantes, l'équilibre dépend-il de la pression ?

a) $N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$

b) $H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$

c) $2\,CO\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2\,(g)$

d) $N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$

Exercice 11 Comment l'équilibre de la réaction $CO_2\,(g) + H_2\,(g) \rightleftharpoons CO\,(g) + H_2O\,(g) + 41.38$ kJ va-t-il évoluer si :

a) on ajoute du CO_2 (g)

b) on ajoute de H_2O (g)

c) on retire du CO (g)

d) on ajoute un catalyseur

e) on élève la température

f) on réduit le volume du récipient à température constante

g) on ajoute He sans changement de volume ?

Expression de l'équilibre à partir d'une situation initiale

Exercice 12 A 440°C, la constante d'équilibre de la réaction $H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$ vaut 49.5. Si l'on place 0.200 mol d'H_2 et 0.200 mol d'I_2 dans un récipient de 1.00 L et que l'on effectue la réaction à cette température, quelles seront les concentrations de chaque substance à l'équilibre ?

Exercice 13 Le gaz NO_2 est un polluant. Il existe en équilibre dans l'air avec N_2O_4 (g) selon l'équation ci-dessous. 0.625 mol de N_2O_4 sont introduites dans un récipient de 5.00 L. On attend que l'équilibre s'établisse avec NO_2. On mesure à l'équilibre une concentration de N_2O_4 de 0.075 mol/L. Que vaut K_c à l'équilibre pour cette réaction ?

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$$

Exercice 14 On fait réagir 1.00 mole de CO_2 et 1.00 mole de H_2 dans un récipient de 5.00 L selon la réaction ci-dessous. Sachant que $K_c = 0.771$ à 750°C, quelles seront les concentrations à l'équilibre de chacun des gaz ?

$CO_2\,(g) + H_2\,(g) \rightleftharpoons CO\,(g) + H_2O\,(g)$

Exercice 15 La constante d'équilibre K_c, pour la décomposition de la vapeur d'eau à 500°C, à une valeur de $6.00 \cdot 10^{-28}$. Si l'on place 2.00 mol d'eau dans un récipient de 5.00 L à 500°C, quelles seront les concentrations à l'équilibre pour les 3 gaz H_2, O_2, H_2O ? (Attention, procédez à des approximations après avoir examiné le problème !)

Perturbation des conditions d'équilibre

Exercice 16 Dans un récipient de 1.000 L, on fait réagir 1.000 mol d'acide avec 1.000 mol d'alcool. L'équilibre est atteint lorsqu'il s'est formé 0.600 mol d'ester.

a) écrivez l'équation de cette réaction (réaction d'estérification : voir cours de chimie organique)

b) calculez la constante d'équilibre K_c de la réaction

c) si on ajoute 1.000 mol d'ester au mélange en équilibre, de quel côté l'équilibre sera-t-il déplacé ?

d) quelle sera la composition du nouveau mélange à l'équilibre ?

Exercice 17 On effectue la réaction: $H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$. Une fois l'équilibre atteint, à 425°C, on mesure les quantités chimiques dans 10.0 L de mélange H_2, I_2 et HI et on obtient 0.100 mol de H_2, 0.100 mol de I_2 et 0.740 mol de HI. On ajoute alors 0.500 mol de HI au système. Quelles seront les concentrations de HI, I_2 et H_2 dans le nouvel équilibre ?

Application à la solubilité des sels

Exercice 18 Ecrivez l'expression mathématique du produit de solubilité pour les sels ci-dessous.

a) $BaSO_4$ b) $Zn(OH)_2$ c) $Ca_3(PO_4)_2$ d) $MgNH_4PO_4$ (attention !)

Exercice 19 Quelle est la solubilité S du iodure de cuivre I ($K_s = 1.00 \cdot 10^{-12}$) dans l'eau pure ?

Exercice 20 HgS ($K_s = 10^{-54}$) est-il plus ou moins soluble que Bi_2S_3 ($K_s = 10^{-70}$) ?

Exercice 21 Expérience : préparez une solution saturée de $KC\ell O_4$, partagez-la en trois parts. Dans chaque part, ajoutez une des solutions ci-dessous. Prévoyez le résultat, puis observez !

a) $NaC\ell O_4$ aq. ($K_s >> 1$)

b) $KC\ell$ aq. ($K_s >> 1$)

c) NH_4NO_3 aq. ($K_s >> 1$).

Exercices sur les équilibres chimiques : corrections

Expression de la constante d'équilibre K_c

Exercice 1

a) $K_c = \dfrac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$ b) $K_c = \dfrac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ c) $K_c = \dfrac{[PC\ell_5]}{[PC\ell_3][C\ell_2]}$

d) $K_c = \dfrac{[N_2][H_2O]^4}{[NO_2]^2[H_2]^4}$ e) $K_c = \dfrac{[H_2O]^2[SO_2]^2}{[H_2S]^2[O_2]^3}$ f) $K_c = [Ca^{2+}][OH^-]^2$

g) $K_c = K_e = [H_3O^+][OH^-]$ h) $K_c = \dfrac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$

Exercice 2

Expérience I $K_c = 0.1818$

Expérience II $K_c = 0.1802$

Expérience III $K_c = 0.1827$

Expérience IV $K_c = 0.1821$

avec $K_c = \dfrac{[PC\ell_5]}{[PC\ell_3][C\ell_2]}$

moyenne $= 0.1817 \pm 0.0011$

Exercice 3 L'ordre de grandeur de la constante d'équilibre indique si c'est la réaction directe ou la réaction inverse qui sera favorisée. Si $K_c > 1$, le produit est favorisé ; si $K_c < 1$ les réactifs sont favorisés.

Exercice 4 $K_c = \dfrac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \dfrac{0.406 \cdot 0.172}{1.78^2} = 0.0220$

Exercice 5 $K_c = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$ $[N_2] = \dfrac{[NH_3]^2}{K_c[H_2]^3} = \dfrac{0.05^2}{6.0 \cdot 10^{-2} \cdot 0.25^3} = \underline{\underline{2.7\ mol/L}}$

Expression de la constante d'équilibre K_p

Exercice 6

a) $K_p = \dfrac{p(CH_3OH)}{p(NO)\,p(H_2)^2}$ b) $K_p = \dfrac{p(CO_2)\,p(H_2)}{p(CO)\,p(H_2O)}$ c) $K_p = \dfrac{p(PC\ell_5)}{p(PC\ell_3)\,p(C\ell_2)}$

d) $K_p = \dfrac{p(N_2)\,p(H_2O)^4}{p(NO_2)^2\,p(H_2)^4}$ e) $K_p = \dfrac{p(H_2O)^2\,p(SO_2)^2}{p(H_2S)^2\,p(O_2)^3}$ h) $K_p = \dfrac{p(Ni(CO)_4)}{p(CO)^4}$

xercice 7 $K_p = \dfrac{p(NH_3)^2}{p(N_2)\,p(H_2)^3} = 6.76 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-2}$

xercice 8 $K_p = \dfrac{p(N_2O_4)}{p(NO_2)^2} = 7.13 \text{ atm}^{-1}$

$p(N_2O_4) = K_p \cdot p(NO_2)^2 = 7.13 \cdot (0.15)^2 = 0.16$ $\quad p(N_2O_4) = \underline{0.16 \text{ atm}}$

'ariation des conditions d'équilibre

xercice 9

C (s)	+	CO_2 (g)	⇌	2 CO (g)	Déplacement vers la gauche
		N_2O_4 (g)	⇌	2 NO_2 (g)	Déplacement vers la gauche
N_2 (g)	+	3 H_2 (g)	⇌	2 NH_3 (g)	Déplacement vers la droite

xercice 10

N_2 (g)	+	3 H_2 (g)	⇌	2 NH_3 (g)	Le nombre de moles à gauche est différent du nombre de moles à droite. Une variation de p influence donc l'équilibre.
H_2 (g)	+	I_2 (g)	⇌	2 HI (g)	Rien ne varie si l'on augmente ou diminue la pression.
2 CO (g)	+	O_2 (g)	⇌	2 CO_2 (g)	Le nombre de moles à gauche est différent du nombre de moles à droite. Une variation de p influence donc l'équilibre.
		N_2O_4 (g)	⇌	2 NO_2 (g)	Le nombre de moles à gauche est différent du nombre de moles à droite. Une variation de p influence donc l'équilibre.

xercice 11

a) H_2 (g) + CO_2 (g) ⇌ H_2O (g) + CO (g) Si on ajoute CO_2 : déplacement vers la droite

b) H_2 (g) + CO (g) ⇌ H_2O (g) + CO (g) Si on ajoute H_2O : déplacement vers la gauche

c) H_2 (g) + CO_2 (g) ⇌ H_2O (g) + CO (g) Si on retire CO : déplacement vers la droite

d) Si on ajoute un catalyseur : l'équilibre est atteint plus rapidement mais ne change pas de position.

e) H_2 (g) + CO_2 (g) ⇌ H_2O (g) + CO (g) ΔH = -41.38 kJ. Si on élève T : déplacement vers la gauche

f) Si p augmente : aucun effet, car le nombre de moles de gaz à gauche est égal nombre de moles de gaz à droite.

g) Si on ajoute He : aucun effet, car les pressions partielles ne changent pas.

Expression de l'équilibre à partir d'une situation initiale

Exercice 12

	H_2 (g)	+	I_2 (g)	⟶	2 HI (g)
situation initiale (≠ équilibre)	0.200 mol/L		0.200 mol/L		0
situation à l'équilibre (t_∞)	0.200 – x		0.200 – x		+ 2 x

Écrivons le rapport d'équilibre $K_c = \dfrac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$

Résolvons pour trouver les concentrations à l'équilibre : $K_c = \dfrac{(2\,x)^2}{(0.2 - x)(0.2 - x)} = 49.5$

dans ce cas, on peut prendre la racine carrée : $\dfrac{2\,x}{0.2 - x} = 7.0356$

$2\,x = 7.0356\,(0.2 - x) = 1.4071 - 7.0356\,x$

$2\,x + 7.0356\,x = 1.4071$

$9.0356\,x = 1.4071$

$x = 0.1557$ mol/L

Les concentrations à l'équilibre seront : $[H_2] = [I_2] = 0.044$ mol/L et $[HI] = 0.311$ mol/L

Exercice 13

$K_c = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ $\qquad [N_2O_4]_{initiale} = \dfrac{0.625\text{ mol}}{5.00\text{ L}} = 0.125$ mol/L

	N_2O_4	⟶	$2\,NO_2$
situation initiale (≠ équilibre)	0.125 mol/L		0
situation à l'équilibre (t_∞)	0.075 = 0.125 – x		2 x = 0.100

La différence entre la concentration initiale (0.125 mol/L) et la concentration finale donne le nombre de moles par litre qui se sont décomposées : 0.125 mol/L – x = 0.075 mol/L, d'où x = 0.050 mol/L. Comme 1 mole de N_2O_4 consommée donne 2 moles de NO_2 produites, on en déduit qu'il s'est fabriqué 0.100 mol/L de N_2O_4.

$K_c = \dfrac{0.100^2}{0.075}$ mol/L = 0.13 mol/L

Exercice 20 HgS ($K_s = 10^{-54}$) est-il plus ou moins soluble que Bi_2S_3 ($K_s = 10^{-70}$) ?

	$HgS\ (s)$	$\rightleftharpoons$	$Hg^{2+}\ (aq.)$	+	$S^{2-}\ (aq.)$
situation initiale ($\neq$ équilibre)	n/V				
situation à l'équilibre (t_∞)	$n/V - S$		S		S

$K_s = [Hg^{2+}][S^{2-}] = S \cdot S = S^2 = 10^{-54}$

$S = 10^{-27}$ mol/L La solubilité S est très faible, inférieure à un ion par mètre cube !

	$Bi_2S_3\ (s)$	$\rightleftharpoons$	$2\ Bi^{3+}\ (aq.)$	+	$3\ S^{2-}\ (aq.)$
situation initiale ($\neq$ équilibre)	n/V				
situation à l'équilibre (t_∞)	$n/V - S$		$2\ S$		$3\ S$

$K_s = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3 = (2\ S)^2 \cdot (3\ S)^3 = 108\ S^5 = 10^{-70}$

$S = \sqrt[5]{10^{-70}/108} = 4 \cdot 10^{-15}$ mol/L

HgS est donc moins soluble que Bi_2S_3 !

La comparaison directe de deux produits de solubilité n'a de sens que si les sels sont de même type : K_s de MX est comparable à K_s de M'X', mais pas à K_s de M''$_2$X'', etc.

Dans le présent exercice, il ne faut donc pas directement se baser sur K_s pour répondre, mais bien calculer la solubilité S.

Exercice 21 Expérience : préparez une solution saturée de $KC\ell O_4$, partagez-la en trois parts. Dans chaque part, ajoutez une des solutions ci-dessous. Prévoyez le résultat, puis observez !

a) $NaC\ell O_4$ aq. ($K_s >> 1$)

b) $KC\ell$ aq. ($K_s >> 1$)

c) NH_4NO_3 aq. ($K_s >> 1$).

	$KC\ell O_4\ (s)$	$\rightleftharpoons$	$K^+\ (aq.)$	+	$C\ell O_4^-\ (aq.)$
Solution saturée	$n/V - S$		S		S

a) Si on ajoute $NaC\ell O_4$ — L'excès de $C\ell O_4^-$ déplace l'équilibre vers la gauche

b) Si on ajoute $KC\ell$ — L'excès de K^+ déplace l'équilibre vers la gauche

c) Si on ajoute NH_4NO_3 — Le sel ajouté ne contient que des ions différents, donc n'aura aucune influence sur l'équilibre de $KC\ell O_4$ dissous.

Le travail n'avilit point mais honore l'homme.

La réussite est au bout des efforts !

Bonne chance

K. MARIO

Application à la solubilité des sels

Exercice 18 Ecrivez l'expression mathématique du produit de solubilité pour les sels ci-dessous.

a) $BaSO_4$ b) $Zn(OH)_2$ c) $Ca_3(PO_4)_2$ d) $MgNH_4PO_4$ (attention !)

a)

	$BaSO_4$ (s)	⇌	Ba^{2+} (aq.)	+	SO_4^{2-} (aq.)
situation initiale (≠ équilibre)	n/V sel solide disponible				
situation à l'équilibre (t_∞)	n/V – S partie insoluble		S partie dissoute		S partie insoluble

$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$

b)

	$Zn(OH)_2$ (s)	⇌	Zn^{2+} (aq.)	+	2 OH^- (aq.)
situation initiale (≠ équilibre)	n/V				
situation à l'équilibre (t_∞)	n/V – S		S		2 S

$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = S \cdot (2\,S)^2 = 4\,S^3$

c)

	$Ca_3(PO_4)_2$ (s)	⇌	3 Ca^{2+} (aq.)	+	2 PO_4^{3-} (aq.)
situation initiale (≠ équilibre)	n/V				
situation à l'équilibre (t_∞)	n/V – S		3 S		2 S

$K_s = [Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2 = (3\,S)^3 \cdot (2\,S)^2 = 108\,S^5$

d)

	$MgNH_4PO_4$ (s)	⇌	Mg^{2+} (aq.)	+	NH_4^+ (aq.)	+	PO_4^{3-} (aq.)
situation initiale (≠ équilibre)	n/V						
situation à l'équilibre (t_∞)	n/V – S		S		S		S

$K_s = [Mg^{2+}]\,[NH_4^+]\,[PO_4^{3-}] = S \cdot S \cdot S = S^3$

Exercice 19 Quelle est la solubilité S du iodure de cuivre I ($K_s = 1.00 \cdot 10^{-12}$) dans l'eau pure ?

	CuI (s)	⇌	Cu^+ (aq.)	+	I^- (aq.)
situation initiale (≠ équilibre)	n/V				
situation à l'équilibre (t_∞)	n/V – S		S		S

$K_s = [Cu^+][I^-] = S \cdot S = S^2 = 1.00 \cdot 10^{-12}$

$S = 1.00 = 10^{-6}$ mol/L

Exercice 14

	CO_2 (g)	+	H_2 (g)	⟷	CO	+	H_2O
situation initiale (≠ équilibre)	0.200 mol/L		0.200 mol/L		0		0
situation à l'équilibre (t_∞)	0.200 – x		0.200 – x		x		x

Écrivons le rapport d'équilibre $K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{x^2}{(0.200 - x)^2} = 0.771$

dans ce cas, on peut prendre la racine carrée : $\frac{x}{(0.200 - x)} = 0.87807$ et trouver : $x = 0.0935$

$x = 0.17561 - 0.87807\ x$

$1.87807\ x = 0.17561$

$x = 0.0935$

Les concentrations à l'équilibre seront : $\underline{[CO_2] = [H_2] = 0.106\ mol/L}$ et $\underline{[CO] = [H_2O] = 0.0935\ mol/L}$

Exercice 15

	$2\ H_2O$	⟷	$2\ H_2$ (g)	+	O_2 (g)
situation initiale (≠ équilibre)	0.400 mol/L		0		0
situation à l'équilibre (t_∞)	0.400 – 2 x		2 x		x

Écrivons le rapport d'équilibre $K_c = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{(2x)^2 x}{(0.400 - 2x)^2} = 6.00 \cdot 10^{-28}$

Dans la mesure où K_c est très petit, on peut procéder à une **approximation**. Comme K_c est très petit, la réaction atteindra vite l'équilibre. Très peu de H_2 et O_2 seront formés et très peu d'H_2O sera consommé. On peut alors faire l'approximation que : $(0.400 - 2\ x)\ mol/L \approx 0.400\ mol/L$.

$K_c = \frac{(2x)^2 x}{0.400^2} = \frac{4x^3}{0.160} = 6 \cdot 10^{-28}$

$4x^3 = 0.160 \cdot 6.00 \cdot 10^{-28} =$

$x^3 = 0.040 \cdot 6.00 \cdot 10^{-28} = 2.4 \cdot 10^{-29}$

$x = \sqrt[3]{2.4 \cdot 10^{-29}} = 2.88 \cdot 10^{-10}\ mol/L$

A l'équilibre, les concentrations seront les suivantes : $[O_2] = 2.88 \cdot 10^{-10}\ mol/L$

$[H_2] = 5.77 \cdot 10^{-10}\ mol/L$

$[H_2O] = 0.400\ mol/L$. La petite valeur de x justifie la simplification !

Remarque concernant les approximations :

Sans approximation de l'expression $K_c = \frac{(2x)^2 x}{(0.400 - 2x)^2} = 6.00 \cdot 10^{-28}$, on obtient $x = 2.88449913784\ 10^{-10}$

Avec l'approximation $K_c = \frac{(2x)^2 x}{0.400^2} = \frac{4x^3}{0.160} = 6.00 \cdot 10^{-28}$, on obtient $x = 2.88449914061\ 10^{-10}$

Cela représente une différence de $2.77\ 10^{-19}$ ce qui est négligeable...

Perturbation des conditions d'équilibre

Exercice 16

1) acide + alcool ⟷ ester + eau

	acide	alcool	ester	eau
2) situation initiale (≠ équilibre)	1.00 mol/L	1.00 mol/L	0	0
situation à l'équilibre (t_∞)	0.400	0.400	0.600	0.600

$$K_c = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{0.600 \cdot 0.600}{0.400 \cdot 0.400} = 2.25$$

3) L'état d'équilibre sera déplacé vers la gauche

4)

	acide	alcool	ester	eau
perturbation de la situation initiale (≠ équilibre)	0.400	0.400	0.600 + **1.000**	0.600
situation à l'équilibre (t_∞)	0.400 + x	0.400 + x	1.600 – x	0.600 – x

$$K_c = \frac{(1.600 - x)(0.600 - x)}{(0.400 + x)(0.400 + x)} = 2.25$$

$1.600\ 0.600 - 1.600\ x - 0.600\ x + x^2 = 2.25\ (0.160 + 0.800\ x + x^2)$

$0.960 - 2.200\ x + x^2 = 0.360 + 1.800\ x + 2.25\ x^2$

$1.25\ x^2 + 4.000\ x - 0.600 = 0$

$$x = \frac{-4.000 \pm \sqrt{16.000 + 4 \cdot 0.600 \cdot 1.25}}{2.50} =$$

avec « + » : x = 0.14356

avec « – » : x = – 3.34356 (impossible)

Composition du nouveau mélange à l'équilibre :

[acide] = [alcool] = 0.544 mol/L ; [ester] = 1.456 mol/L ; [eau] = 0.456 mol/L.

Exercice 17

H_2 (g) + I_2 (g) ⟷ 2 HI (g)

	H_2 (g)	I_2 (g)	2 HI (g)
situation initiale (équilibre)	0.0100 mol/L	0.0100 mol/L	0.0740 mol/L

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0.0740^2}{0.0100 \cdot 0.0100} = 54.76$$

perturbation de la situation initiale (≠ équilibre)	0.0100 mol/L	0.0100 mol/L	(0.0740 + 0.0500) mol/L
situation à l'équilibre (t_∞)	0.0100 + x	0.0100 + x	0.1240 – 2 x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.1240 - 2x)^2}{(0.0100 + x)^2} = 54.76 \qquad \frac{(0.1240 - 2x)}{(0.0100 + x)} = \sqrt{54.76} = 7.400$$

d'où : $x = 5.32\ 10^{-3}$ mol/L

Concentration à l'équilibre : $[H_2] = [I_2] = 0.0153$ mol/L ; [HI] = 0.113 mol/L.

Exercice 3

La variance du systema :

$N_2O_4 \overset{1}{\rightleftharpoons} 2NO_2$

$$\boxed{V = c + 2 - \varphi}$$

$\begin{cases} c = 1 \\ \varphi = 1 \end{cases} \rightarrow V = 1 + 2 - 1 = 2$

$$\boxed{V = 2}$$

2 facteurs à faire varier :

temperature et la pression

Expression de kp en fonction de P et α

$N_2O_4 \overset{1}{\rightleftharpoons} 2NO_2$

t=0	n_0	0
t	$n_0 - n$	$2n$

$n_t = n_0 - n + 2n = n_0 + n$

$\alpha = \frac{n}{n_0} \rightarrow n = \alpha n_0$

$n_0 + \alpha n_0 = n_0(1+\alpha)$

$n(N_2O_4) = n_0 - n = n_0 - \alpha n_0$

$n(N_2O_4) = n_0(1-\alpha)$

$n(NO_2) = 2n = 2\alpha n_0$

$$K_p = \frac{P^2(NO_2)}{P(N_2O_4)}$$

$P(N_2O_4) = \frac{n(N_2O_4)}{n_t} P = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P$

$P(N_2O_4) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$

$P(NO_2) = \frac{n(NO_2)}{n_t} P = \frac{2\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)} P$

$$\boxed{K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P \ atm}$$

Le coefficient de dissociation

$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$

$K_p - K_p\alpha^2 = 4\alpha^2 P$

$K_p = \alpha^2(4P + K_p)$

$$\boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}}$$

AN $\begin{cases} K_p = 0,17 \\ P = 1 atm \end{cases} \rightarrow \boxed{\alpha = 0,2}$

4) La relation entre K_c et K_p :

$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$

$C = \frac{P}{RT} \rightarrow P = C \times RT$

$K_p = \frac{4\alpha^2 C \times RT}{1-\alpha^2}$

$\frac{K_p}{RT} = \frac{4\alpha^2 C}{1-\alpha^2} = K_c \Rightarrow K_c = K_p(RT)^{-1}$

AN $\begin{cases} R = 0,082 \\ T = 27 + 273 = 300°k \\ K_p = 0,17 atm \end{cases}$

$$\boxed{K_c = 6,9 \cdot 10^{-3} \ mol\ l^{-1}}$$

5) La pression

$K_p = \frac{4\alpha'^2}{1-\alpha'^2} P'$

$K_p - K_p\alpha'^2 = 4\alpha'^2 P'$

$$\boxed{P' = \frac{K_p - K_p\alpha'^2}{4\alpha'^2}}$$

AN $\begin{cases} K_p = 0,17 \\ \alpha' = 0,6 \end{cases} \rightarrow \boxed{P' = 0,075 atm}$

Exercice 4 :

Calculons K_p

$K_p = \frac{P^2(Cl_2O)}{P(O_2) \times P^2(Cl_2)}$

Recherche de $P(Cl_2O)$:

$O_2 + 2Cl_2 \overset{1}{\rightleftharpoons} 2Cl_2O$

à t=0	P_{O_1}	P_{O_2}	0
à l'éq	P_{O_2}	P_{Cl_2}	$P(Cl_2O)$

EQUILIBRES CHIMIQUES CORRETIONS DES EXERCICES

Exercice 1 :

1) a - C'est l'estérification

b - Les formules de A et B

A : CH_3-COOH acide ethanoïque

B : C_2H_5OH ethanol

L'equation de la reaction

$$CH_3-COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3-COO-C_2H_5 + H_2O$$

ethanoate d'ethyle

c - On peut accelerer cette reaction en agissant sur l'un des facteurs cinétiques

- Soit une evolution de temperature soit en augmentant la concentration de l'acide.
- En introduisant un catalyseur adequat à l'interieur de l'E.

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\rightleftharpoons$ $CH_3-COO-C_2H_5$	+ H_2O
à t=0	1	1	0	0
à t eq	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

$$K_c = \frac{[E]\times[e]}{[A]\times[a]} = \frac{\frac{n_E}{V}\times\frac{n_e}{V}}{\frac{n_A}{V}\times\frac{n_a}{V}} = \frac{n_E \times n_e}{n_A \times n_a}$$

$$K_c = \frac{2}{3}\times\frac{2}{3} \times \frac{3}{1}\times\frac{3}{1} \Rightarrow \boxed{K_c = 4}$$

3 - La composition du mélange en doublant le nombre de mol de A :

	CH_3-COOH	+ C_2H_5OH	$\rightleftharpoons$ $CH_3-COO-C_2H_5$	+ H_2O
à t=0	2	1	0	0
à t eq	2-x	1-x	x	x

$$K_c = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4 \Rightarrow x^2 = 4(2-x)(1-x)$$

$$x^2 = 8 - 12x + 4x^2 \Rightarrow x^2 = 4x^2 + 12x - 8 = 0$$

$$3x^2 + 12x - 8 = 0$$

$$\Delta = 48 \Rightarrow \sqrt{\Delta} = 6,92$$

$$x_1 = \frac{-12 + 6,92}{-6} = 0,84$$

$x_2 = \frac{-12 - 6,92}{-6}$ à rejetter

$n_A = 2 - 0,84 = 1,16$ mol

$n_E = 1 - 0,84 = 0,16$ mol

Exercice 2 :

1) a - La variance du système :

$$2CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + C$$

(g) (g) (s)

$$\boxed{V = C + 2 - \Phi}$$

AN $\begin{cases} C = N - 1 = 3 - 1 = 2 \\ \Phi = 2 \end{cases}$ $\Rightarrow V = 2 + 2 - 2 = 2$; $\boxed{V = 2}$

b - Influence d'une variation de temperature

- Lors d'une augmentation de temperature l'equilibre se déplace dans le sens (2).
- Lors d'une diminution de la temperature l'equilibre se déplace dans le sens (1).

c - Variation de pression :

- Lors d'une augmentation de la pression l'equilibre se déplace dans le sens (1).
- Lors d'une diminution de pression l'equilibre se déplace dans le sens (2).

d - Etablissons l'expression des K_c et K_p :

D'après Vant'Hoff :

$$V_1 = k_1[CO]^2 \rightarrow k_1 = \frac{V_1}{[CO]^2}$$

$$V_2 = k_2[CO_2] \rightarrow k_2 = \frac{V_2}{[CO_2]}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{V_1}{[CO]^2} \times \frac{[CO_2]}{V_2} \rightarrow \boxed{K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]^2}}$$

$$\begin{cases} [CO_2] = \frac{P(CO_2)}{RT} \\ [CO] = \frac{P(CO)}{RT} \end{cases} \rightarrow K_c = \frac{P(CO_2)}{RT} \times \frac{(RT)^2}{P^2(CO)}$$

$$K_c = \frac{P(CO_2)RT}{P^2(CO)}$$

$$\Leftrightarrow K_p = \frac{P(CO_2)}{P^2(CO_2)}$$

Relation entre K_c et K_p :

$$\boxed{K_c = K_p RT}$$

$P(O_2)+P(Cl_2)+P(Cl_2O)$

$O) = P_t - [P(O_2)+P(Cl_2)]$

$P(Cl_2O) = 24-(3+2) = 19\,atm.$

$\boxed{K_p = 20{,}08\ atm^{-1}}$

Exercice 5 :

composition du melange à l'equilibre

$$2HI \underset{\frac{1}{2}}{\rightleftharpoons} I_2 + H_2$$

	2	0	0
	$2-2x$	x	x

$X = \frac{2x}{2} = x \Rightarrow x = \alpha$

$(1-\alpha)$ α α

$= \frac{25}{100} = 0{,}25$

$n(HI) = 2(1-0{,}25) = 1{,}5\ mol$

$(I_2) = n(H_2) = 0{,}25\ mol$

alcul de K_C et K_p :

$$= \frac{[I_2]\times[H_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{nI_2}{V}\times\frac{nH_2}{V}}{\left(\frac{n(HI)}{V}\right)^2}$$

$$K_C = \frac{n(I_2)\times n(H_2)}{n^2(HI)}$$

$$C = \frac{(0{,}25)^2}{(1{,}50)^2} = 0{,}027$$

$\boxed{K_C = 0{,}027}$

$K_C = K_p(RT)^{-\Delta m}$ avec $\Delta m = 0$

$\boxed{K_C = K_p}$

Lorsqu'on introduit 2 moles H_2, l'equilibre se deplacera dans le sens ②.

e dégré de dissociation de l'acide.

$2HI \underset{1}{\rightleftharpoons} H_2 + I_2$

=0	1,5	2,25	0,25
g.	$1,5+2x'$	$2,25-x'$	$0,25-x'$

$$K_C = \frac{(2{,}25-x')(0{,}25-x')}{(1{,}5+2x')^2} = 0{,}027$$

$$0{,}027 = \frac{0{,}56-2{,}5x'+x'^2}{2{,}25+6x'+4x'^2} \qquad x' < 0{,}25$$

$$0{,}56-2{,}5x'+x'^2 = 0{,}10x'^2+0{,}16x'+0{,}060$$

$$0{,}9x'^2-2{,}66x'+0{,}50=0$$

$\Delta = (2{,}29)^2$

$x'_1 = 0{,}20$

$x'_2 = 2{,}75$ à rejetter

$n' = 2x-2x' = 2\times0{,}25-2\times0{,}20$

$= 0{,}5-0{,}4$

$n = 0{,}1$

$\alpha' = \frac{0{,}1}{2} \Rightarrow \alpha' = 0{,}05 = 5\%$

$\boxed{\alpha' = 5\%}$

Exercice 6

1°) L'equation bilan de la reaction

$$\underset{A}{CH_3-COOH} + \underset{B}{C_2H_5-CH_2OH} \rightleftharpoons \underset{E}{CH_3-COO-CH_2} + \underset{e}{H_2O}$$

A : acide ethanoïque

B : propan-1ol

E : ethanoate de propyle.

e : eau.

2) a°] La vitesse moyenne de disparition de A :

$$V_m(t_1,t_2) = -\left(\frac{nt_2-nt_1}{t_2-t_1}\right)$$

AN $\begin{cases} t_1 = 2h \rightarrow n_1 = 0{,}210 \\ t_2 = 3h \rightarrow n_2 = 0{,}168 \end{cases}$

$$V_{moy} = -\left(\frac{0{,}168-0{,}210}{5-2}\right)$$

$\boxed{V_{moy} = 0{,}01\ mol/h}$

b) Calcul de K_C :

$$A + B \rightleftharpoons E + e$$

à $t=0$	0,5	0,5	0	0
à l'eq	$0,5-x$	$0,5-x$	x	x

$0,5 - x = 0,167 \rightarrow -x = 0,167 - 0,5$

$x = 0,5 - 0,167$

$x = 0,33$

$K_c = \frac{(0,33)^2}{(0,167)^2} = 3,90$

$\boxed{K_c = 3,90}$

Exercice 7

a) Calculons le K_c :

$n(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{20}{60} = \frac{1}{3}$

$n(\text{alcool}) = \frac{15}{46} = 0,33 \text{ mol}$

$n(E) = \frac{56}{88} = 0,6 \text{ mol}$

$n(e) = \frac{12}{18} = 0,67 \text{ mol}$

$A + B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} E + e$

$K_c = \frac{[E] \times [e]}{[A] \times [B]}$

avec $V = 1L$ $\quad K_c = \frac{n[E) \times n(e)}{n(A) \times n(B)}$

$K_c = \frac{(0,64)(0,67)}{(0,33)^2} = 3,94$

$\boxed{K_c = 3,94}$

b) Lorsqu'on ajoute 20g de l'acide l'équilibre se déplace dans le sens ①

- Détermination des concentrations

$A + B \rightleftharpoons E + e$

à $t=0$: $0,33 \quad 0,33 \quad 0,64 \quad 0,67$

à l'éq : $0,66 - x \quad 0,33 - x \quad 0,64 + x \quad 0,67 + x$

$K_c = \frac{(0,64+x)(0,67+x)}{(0,66-x)(0,33-x)} \quad (x < 0,33)$

$3,94 = \frac{(0,64+x)(0,67+x)}{(0,66-x)(0,33-x)}$

$0,42 + 1,31x + x^2 = 3,94(0,21 - 0,99x)$

$2,90x^2 + 5,21x - 0,4 = 0$

$\Delta = (4,73)^2$

$x_1 = 1,69$ à rejeter

$x_2 = 0,08$

$x = 0,08$

$\begin{cases} n_A = 0,66 - x = 0,66 - 0,08 = 0,52 \text{ mol} \\ n_B = 0,33 - 0,08 = 0,25 \text{ mol} \\ n_E = 0,64 + 0,08 = 0,72 \text{ mol} \\ n_e = 0,67 + 0,08 = 0,75 \text{ mol} \end{cases}$

Exercice 8 :

1) L'équation de la réaction :

$CH_3\text{-}COOH + C_2H_5OH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O$

à $t=0$	1	1	0	0
à l'éq.	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

2) a - La réaction n'évolue plus car elle est limitée.

b) La masse d'ester formée :

$m(E) = n(E) + M(E)$

$= \frac{2}{3} \times 88 = 58,67$

$\boxed{m(E) = 58,67 \text{ g}}$

c) Valeur de K_c :

$K_c = \frac{[E] \times [e]}{[A] \times [a]} = \frac{\frac{n(E)}{V} \times \frac{n(e)}{V}}{\frac{n(A)}{V} \times \frac{n(a)}{V}}$

$K_c = \frac{n(E) \times n(e)}{n(A) \times n(a)} = \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} \times \frac{3}{1} \times \frac{3}{1}$

$\boxed{K_c = 4}$

3) La composition du mélange obtenu à l'équilibre :

$CH_3\text{-}COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O$

à $t=0$	5	1	0	0
à l'éq	$5-x$	$1-x$	$x = 0,97$	x
	$5 - 0,97 = 4,03$	$1 - 0,97 = 0,03$	$0,97$	$0,97$

- Cette modification a permis une meilleure estérification
- On pourrait obtenir le même résultat en partant de 5 mol d'alcool et 1 mol d'acide

Exo 9

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

	$2HI$	$\rightleftarrows$	H_2	+	I_2
à $t=0$	n_0		0		0
à l'éq	n_0-2n		n		n

$\alpha = \frac{2n}{n_0} \rightarrow 2n = \alpha n_0 \Rightarrow n = \frac{1}{2}\alpha n_0$

$n_t = n_0 - 2n + 2n = n_0$

$n(HI) = n_0 - 2\times\frac{1}{2}\alpha n_0 = n_0 - \alpha n_0$

$n(HI) = n_0(1-\alpha)$

$n(H_2) = n(I_2) = \frac{1}{2}\alpha n_0$

$$K_p = \frac{P(H_2)\times P(I_2)}{P^2(HI)}$$

$P(H_2) = P(I_2) = \frac{n(H_2)}{n_t}.P = \frac{\alpha n_0}{2n_0}.P = \frac{\alpha}{2}P$

$P(HI) = \frac{n(HI)}{n_t}.P = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0}.P = (1-\alpha)P$

$$K_p = \frac{\alpha^2 P^2}{4(1-\alpha)^2.P^2}$$

$$\boxed{K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}}$$

AN: $K_p = \frac{(0,245)^2}{4(1-0,245)^2} = 0,026$

$$\boxed{K_p = 0,026}$$

Valeur de K_c : $K_c = K_p(RT)^{\Delta n}$

$\Delta n = 2-2 = 0$

$K_c = K_p(RT)^0$

$$\boxed{K_c = K_p = 0,026}$$

Exo 10

Les pressions des constituants:

$$PCl_5 \overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}} PCl_3 + Cl_2$$

	PCl_5	$\rightleftarrows$	PCl_3	+	Cl_2
à $t=0$	P_0		0		0
à l'éq	P_0-x		x		x

$K_p = \frac{P(PCl_3)\times P(Cl_2)}{P(PCl_5)}$

$= \frac{x^2}{10-x^2} = 11,5$

$11,5(10-x) = x^2$

$115 - 11,5x = x^2$

$x^2 + 11,5x - 115 = 0$

$\Delta = (24,33)^2$

$x_1 = \frac{-11,5-24,33}{2} < 0$ à rejetter

$x_2 = \frac{-11,5+24,33}{2} = 6,4$

$P(PCl_5) = 10 - 6,4 = 3,6$ atm

$P(PCl_3) = P(Cl_2) = 6,4$ atm

b) Les pressions après rétablissement de l'équilibre:

$$PCl_5 \overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}} PCl_3 + Cl_2$$

	PCl_5	$\rightleftarrows$	PCl_3	+	Cl_2
à $t=0$	$\frac{3,6}{10}$		$\frac{6,4}{10}$		$\frac{6,4}{10}$
à l'éq.	$0,36-x$		$0,64+x$		$0,64+x$

$$K_p = \frac{(0,64+x)^2}{(0,36-x)} \text{ (avec } x < 0,36)$$

$11,3(0,36-x) = (0,64+x)^2$

$4,14 - 11,5x = 0,4 + 1,28x + x^2$

$x^2 + 12,78x - 3,74 = 0$

$\Delta = (13,35)^2$

$x_1 = \frac{-12,78+13,35}{2} = 0,29$

$x_2 = \frac{-12,78-13,35}{2} < 0$ à rejetter.

d'où à l'équilibre on a:

$P'(PCl_5) = 0,36 - 0,29 = 0,07$ atm

$P'(PCl_3) = P'(Cl_2) = 0,64 + 0,29 = 0,93$ atm

Exercice 11

1) Expression de K_p en atm

1 atm $\longrightarrow$ 76 cmHg

$x \longrightarrow 0,0168$ cmHg $\quad x = \frac{0,0168}{76}$

$$\boxed{K_p = 2,21.10^{-4} \text{ atm}}$$

2) La valeur de K_c:

$$2AgI + H_2 \overset{1}{\underset{2}{\rightleftarrows}} 2Ag + 2HI$$

(S) (g) (S)

$\Delta n = 1 \Rightarrow \boxed{K_C = \frac{K_P}{RT}}$

AN $K_C = \frac{2,21 \cdot 10^{-4}}{0,082 \times 1113} \Rightarrow \boxed{K_C = 2,42 \cdot 10^{-6}\ mol/L}$

3) Calcul K'_c et K_p:

$Ag + HI \rightleftharpoons AgI + \frac{1}{2} H_2$

$K_p' = \frac{P^{1/2}(H_2)}{P(HI)}$

$K_p' = \frac{\sqrt{P(H_2)}}{P(HI)} \Rightarrow K_p'^2 = \frac{P(H_2)}{P^2(HI)}$

$K_p = \frac{P^2(HI)}{P(H_2)}$

$\frac{1}{K_p} = \frac{P(H_2)}{P^2(HI)} = K_p'^2$

$K_p'^2 = \frac{1}{K_p} \Rightarrow K_p' = \frac{1}{\sqrt{K_P}}$

AN $K_p' = \frac{1}{\sqrt{2,21 \cdot 10^{-4}}} = 67,26$

$\boxed{K_p' = 67,26\ atm^{-1}}$

de même $K_c' = \frac{1}{\sqrt{K_c}}$

AN $K_c' = \frac{1}{\sqrt{21,2 \cdot 10^{-6}}} = 642,82$

$\boxed{K_c = 642,82\ mol/L}$

Exercice 12

a) Valeur de K_c:

$A + 2B \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} C$

$K_c = \frac{[C]}{[A][B]^2}$

$\begin{cases} [C] = \frac{n_C}{V} \\ [A] = \frac{n_A}{V} \\ [B] = \frac{n_B}{V} \end{cases} \Rightarrow K_c = \frac{n_C V^2}{n_A \times n_B^2}$

AN $\begin{cases} n_C = 2\ moles \\ n_A = 0,2\ moles \\ n_B = 0,4\ moles \end{cases} \rightarrow \boxed{K_c = 62,25\ V^2\ mol^{-2}}$

Pour $V = 5$ $K_c = 1562,5\ mol^{-2}$

Exercice 13

1) a- La pression totale à l'équilibre

$CO + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2O$

à $t=0$	P_{01}	P_{02}	0	0
à l'éq.	$P_{01}-x$	$P_{02}-x$	x	x

$\boxed{P_t = P_{01} + P_{02} = 2\ atm}$

2) Le nombre de mole de H_2 Present à l'équilibre:

$CO + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + H_2$

à $t=0$	3	1	0	0
à l'éq.	$3-x$	$1-x$	x	x

$K_c = \frac{x^2}{(3-x)(1-x)} = 0,63$

$(K_c = K_p)$

En developpant on trouve.

$x_1 = 7,48$ (a rejetter)

$x_2 = 0,67$

$\boxed{n(H_2) = 0,67\ mol}$

3) La pression partielle des gaz:

$P(H_2) = \frac{n(H_2)}{n_t} \cdot P$

$\begin{cases} n(H_2) = 0,67 \\ n(CO) = 2,33 \\ n(H_2O) = 0,33 \\ n(CO_2) = 0,67 \\ P = 2\ atm \end{cases}$

$n_t = 3 - x + 1 + x + 2x = 4$

$P(H_2) = \frac{0,67}{4} \times 2$

$\boxed{P(H_2) = 0,33\ atm}$

$(CO) = \frac{n(CO) \cdot P}{ne}$

$= \frac{4,35}{4} \times 2 = 1,16$

$\boxed{P(CO) = 1,16 \text{ atm}}$

$\boxed{H_2O = 0,16 \text{ atm}}$

$(O_2) = \frac{n(O_2) \cdot P}{ne}$

$= \frac{0,67}{4} \times 2 = 0,33$

$\boxed{P(CO_2) = 0,33 \text{ atm}}$

S LOIS QUANTITATIVE OU LOIS
ACTION DE MASSES DE WAAGE
DE GULDBERG

PLICATION

~~Déplacement de l'équilibre~~

Composition du melange a l'equilibre

es quantés de matière a t=0

$n_0(\text{acide}) = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{180}{60} = 3 \text{ mol}$

$n_0(\text{alcool}) = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{138}{46} = 3 \text{ mol}$

CH_3COOH	+	C_2H_5OH	$\rightleftharpoons$	$CH_3-COOC_2H_5$	+	H_2O
		3		0		0
$\frac{1}{3} \times 3 = 1$		1		$\frac{2}{3} \times 3 = 2$		2

Al'equilibre:

n(acide) = 1mol = n(alcool)

n(Ester) = n(eau) = 2 mol

Deduction du kc:

$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{eau}]}{[\text{Acide}] \cdot [\text{alcool}]}$

$K_C = \frac{\frac{n_E}{V} \cdot \frac{n_e}{V}}{\frac{n_A}{V} \cdot \frac{n_a}{V}} = \frac{n_E \cdot n_e}{n_A \cdot n_a}$

$K_C = \frac{2 \times 2}{1 \times 1} = 4$ $\boxed{K_C = 4}$

2-a Composition du melange au nouvelle equilibre

les quantités de matière a t=0

$\begin{cases} n_0(\text{acide}) = \frac{120}{60} = 2 \text{ mol} \\ n_0(\text{alcool}) = \frac{46}{46} = 1 \text{ mol} \end{cases}$

CH_3-COOH	+	C_2H_5OH	$\rightleftharpoons$	$CH_3-COOC_2H_5$	+	H_2O
à t=0 2		1		0		0
à t=0 2-x		1-x		x		x

$K_C = \frac{n_E \cdot n_e}{n_A \cdot n_a} = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$

$\frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$ avec $x \leq 1$

$4(x^2 - 3x + 2) = x^2 \iff 3x^2 - 12x + 8 = 0$

$\Delta = 36 - 24 = 12 = (3,46)^2$

$x_1 = \frac{6 - 3,46}{3} = 0,84$

$x_2 = \frac{6 + 3,46}{3} = 3,15 \geq 1$ (a rejeter)

A l'eq $\begin{cases} n(CH_3-COOH) = 2 - 0,84 = 1,16 \\ n(CH_3-CH_2OH) = 1 - 0,84 = 0,16 \\ n(\text{Ester}) = 0,84 \\ n(\text{eau}) = 0,84 \end{cases}$

b. lorsqu'on ajoute 23g d'alcool

Soit $\frac{23}{46} = 0,5 \text{ mol}$

1. L'equilibre se deplace dans le sens

2. La composition au nouvel equilibre

$CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons CH_3-COO$

A l'equilibre

1,16-x 0,66-x 0,84+x 0,84+x

$$K_C = \frac{(0,84+x)^2}{(1,16-x)(0,66-x)} = 4$$

$0,705 + 1,68x + x^2 = 4[(1,16-x)(0,66-x)]$

$x^2 + 0,705 + 1,68x = 4[1,16 - 0,66x + x^2]$

$x^2 + 1,18x + 0,705 = 3,04 - 7,28x - 4x^2$

$3x^2 - 8,96x + 2,33 = 0$

$\Delta = 80,28 - 27,96 = 52,32 = (7,23)^2$

$$x_1 = \frac{8,96 - 7,23}{6} = 0,29$$

$$x_2 = \frac{8,96 + 7,23}{6} = 2,63 \text{ (a rejetter)}$$

donc $x = 0,29$

a l'equilibre:

n(acide) = 1,16 - 0,29 = 0,87

n(alcool) = 0,66 - 0,29 = 0,37

n(Ester) = 0,84 + 0,29 = 1,13

$n(H_2O) = 0,84 + 0,29 = 1,13$

c. La composition du melange:

$CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$

$t=0$ 0,87 0,37 1,13 1,13

t_{eq} 0,37+x 0,37+x 1,63-x 1,13-x

$$K_C = \frac{(1,63-x)(1,13-x)}{(0,87+x)(0,37+x)} = 4$$

$(1,63-x)(1,13-x) = 4(0,87+x)(0,37+x)$

$1,84 - 1,63x - 1,13x + x^2 = 4x^2 + 4,96x + 1,28$

$4x^2 - x^2 + 4,96x + 2,76x + 1,28 - 1,84 = 0$

$3x^2 + 7,72x - 0,56 = 0$

$\Delta = 66,32 = (8,14)^2$

$x_1 = \frac{-7,72 - 8,14}{6} = -2,64$ a rejetter

A l'equilibre:

n(acide) = 0,87 + 0,01 = 0,04 mol

n(Alcool) = 0,37 + 0,01 = 0,44 mol

n(Ester) = 1,63 - 0,01 = 1,56 mol

n(eau) = 1,13 - 0,01 = 1,06 mol

~~3. Soit P =~~