

Données : Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) :

C : 12; H : 1; O : 16; N : 14; Na : 23; Cl : 35,5 et

$V_m = 24 \text{ L/mol}$

Q.C.M.

1-1-En général, une augmentation de température se traduit par :

a)une vitesse de formation d'un produit plus grande

b)Une vitesse de disparition d'un réactif plus petite

1-2-La vitesse de disparition d'un réactif dépend de la concentration :

a)des réactifs

b)des produits

1-3-En général, au cours du temps, la vitesse de formation d'un produit

a)augmente

b)reste constante

c)diminue

1-4-Lorsqu'on augmente la concentration initiale des réactifs, le temps de demi-réaction

a)augmente

b)reste constante

c)diminue

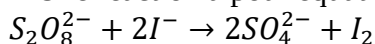
5-Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est ;

a)la température

b)le catalyseur

*c)sa surface de contact

2-Une réaction a pour équation-bilan :



2-1-Donner l'expression de :

-La vitesse moyenne de disparition des ions iodure I^- entre les instants t_1 et t_2 .

-La vitesse moyenne de formation du diiode I_2 entre les instants t_1 et t_2 .

-La vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à l'instant t

- La vitesse instantanée de formation du diiode I_2 à l'instant t

2-2-Pour la même réaction, on dispose des courbes suivantes : $[I_2]=f(t)$; $[S_2O_8^{2-}]=f(t)$

2-2-1-Quelle est la courbe ascendante ? La courbe descendante ?

1-2-2-Expliquer brièvement comment déterminer la vitesse instantanée de disparition des ions $S_2O_8^{2-}$ à un instant t donné, à partir de l'une des deux courbes ci-dessus

1-3-Si on augmente la température du milieu réactionnel, comment varie la vitesse instantanée de disparition des réactifs ?

-Si on diminue la concentration initiale des réactifs, comment varie la vitesse instantanée de formation des produits ?

EXERCICE 1

A 100°C, en présence d'un catalyseur, un mélange de 1ml de pentan-1-ol et 1 mol d'acide méthanoïque se transforme lentement. Le graphique ci-après traduit l'évolution du système.

1-Ecrire l'équation-bilan de réaction

2-Quelles caractéristiques de cette réaction

le graphique met-il en évidence ?

Comment la réaction évolue-t-elle pour t supérieur à 50 min ?

3-Définir la vitesse moyenne de formation de l'ester.

-Calculer cette vitesse entre les dates $t_1=7\text{min}$ et

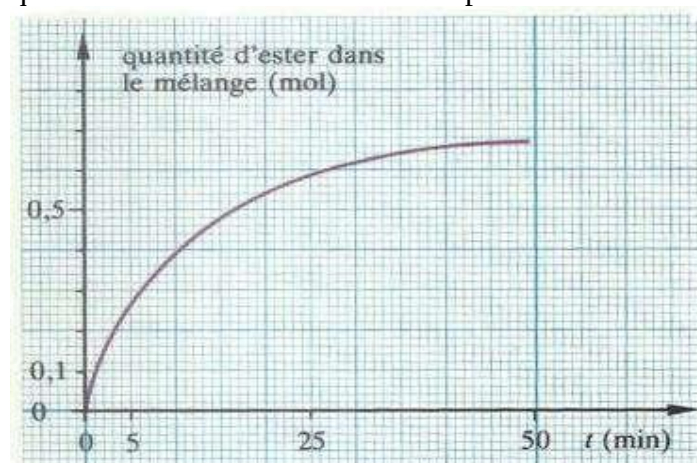
$t_2=30\text{min}$

4-Définir la vitesse de formation de l'ester à un instant t .

-Calculer cette vitesse à l'instant $t=20\text{min}$.

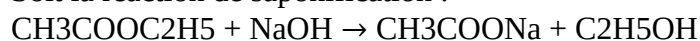
-Comment varie cette vitesse lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel

5-Tracer le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide en fonction du temps



Exercice 2

Soit la réaction de saponification :



On introduit 0,2 mol d'acétate d'éthyle et 0,2 mol de soude dans 1 L d'eau. Au bout de 5 min on constate que 30% d'acétate d'éthyle sont transformés.

1) Calcule :

a) La constante de vitesse sachant que la réaction est du 2eme ordre.

b) La vitesse de la réaction au temps

2) Détermine la composition du mélange 10 min après le début de l'expérience.

Exercice 3

La durée pendant laquelle on obtient 50% de la concentration initiale de 0,01mol/L des réactifs vaut 11mn33s et ne dépend pas de la concentration.

1) Détermine l'ordre de la réaction.

2) Que vaut la constante de vitesse ?

3) A quelle date 90% des réactifs ont disparu ?

Exercice 4

Considérons la saponification de l'acétate de méthyle.

1) Ecris équation-bilan de la réaction et nomme les produits obtenus.

2) On part d'une solution contenant 10^{-2} mol/L d'acétate de méthyle. Au bout de 40mn, 50% de l'acétate sont saponifiés.

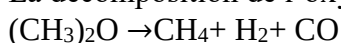
Calcule la constante de vitesse. On considère la réaction d'ordre 2.

3) Combien de temps a-t-il fallu pour que 1/100 de l'ester soit saponifié ?

4) Combien de temps faudra-t-il pour qu'il ne reste plus que 1/100 de l'ester non saponifié.

Exercice 5

La décomposition de l'oxyde de méthyle :



C'est une réaction du 1^{er} d'ordre. La constante de vitesse est $K=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 500°C .

On introduit rapidement de l'oxyde dans une ampoule vide portée à 500°C . La pression initiale est $P_0=310 \text{ atm}$.

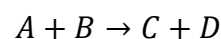
1) Calcule la pression à $t=400\text{s}$.

2) Calcule le temps de demi-réaction.

3) Au bout de combien de temps 40% du produit initial se décompose ?

Exercice 6

On considère l'équation d'une réaction d'ordre 2 :



On part d'un mélange équilibre de A et B à

$$[A]_0 = [B]_0 = C_0$$

1) Etablis la loi de variation de la concentration du réactif A.

2) A l'instant $t_1=20\text{mn}$ la concentration est $C_1=9 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$ et l'instant $t_2=30\text{mn}$ la concentration est $C_2=8,7 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/L}$

a) En déduis la constante de vitesse.

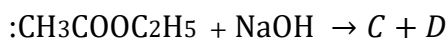
b) Calcule la concentration initiale C_0

c) Quel est le temps de demi-réaction ?

d) Calcule la vitesse d'apparition de C à l'instant $t_2=30\text{mn}$

Exercice 7

Soit la réaction d'ordre 2 de la réaction suivante



Les réactifs sont équimolaires à $C_0 \text{ mol/L}$.

1) Fais l'équation bilan puis définis cette réaction.

2) Etablis puis calcule le temps de demi-réaction ;

$C_0=0,02 \text{ mol/L}$ si la constante de vitesse est

$$K=5,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mn}^{-1}$$

3) Calcule le temps au bout duquel 20% de l'ester ne sont pas consommés.

4) Calcule la concentration de l'alcool formé au bout de

5 mn.

Exercice 8

On mélange à la date $t=0$ une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanóique. On détermine la quantité d'ester formé à la date t . Elle est de la forme $\frac{0,67t}{t+17}$ avec n en mole et t en heure.

1) Quelle est la vitesse de formation de l'ester entre les dates $t=0$ et $t=50 \text{ h}$?

2) Quelle est la vitesse de formation de l'ester pour $t=20 \text{ h}$?

3) On recommence l'expérience à $t=0$ avec $0,01 \text{ mol/L}$ d'alcool et $0,01 \text{ mol/L}$ d'acide, les quantités d'ester formé en fonction du temps sont :

t(seconde)	0	180	240	300	360
[Ester] en mol/L	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,17 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$

a) Montre à partir du tableau que la réaction est d'ordre global 2.

b) Calcule la constante de vitesse à 25°C ainsi que le temps de demi réaction et la vitesse à cet instant.

Exercice 9

Lorsqu'une personne boit une boisson alcoolisée, l'éthanol arrivé dans l'estomac passe peu à peu dans le sang.

1) Des expériences menées sur le phénomène d'absorption ont donné les résultats suivants, C désignant la concentration en éthanol du liquide contenu dans l'estomac.

t (min)	0	2	4	6	10	20
C (mol/L)	2	1,45	1	0,72	0,36	0,05

a) Définis puis détermine la vitesse moyenne de disparition de l'alcool dans l'estomac entre les dates 6 minutes et 10 minutes. Précise l'unité choisie.

b) On suppose que dans l'intervalle de temps considéré, cette vitesse est sensiblement constante. À quelle date, à partir de l'instant de consommation choisi comme origine des temps, la concentration de l'alcool dans l'estomac est-elle égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$?

2) 20 minutes après que la personne a avalé la boisson, la majeure partie de l'alcool est passée dans le sang.

La concentration du sang en l'alcool est alors

$C = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que la législation fixe un seuil légal de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ pour les automobilistes, la personne est-elle autorisée à conduire ?

Exercice 10

On réalise l'estérification de l'acide formique (méthanoïque) par l'éthanol à une température constante de 50°C en mélangeant au temps $t = 0$ une

mole d'acide formique et une mole d'éthanol dans un solvant ; le volume de la solution étant de 200 cm³.

On réalise à intervalle de temps régulier des prélèvements, de volumes négligeables grâce auxquels on dose le nombre de moles n d'acide restant dans le mélange. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

t (mn)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
n(mol)	1	0,89	0,69	0,60	0,54	0,49	0,44	0,39	0,37	0,36

1) Ecris l'équation de la réaction d'estérification correspondante et précise ses caractéristiques.

2) Trace sur une feuille de papier millimétré le graphique représentant la variation de la concentration molaire de l'ester formé en fonction du temps. Echelles: 1cm pour 0,1 mol ; 1cm pour 10 mn.

3) Détermine, à l'aide de ce graphique, la vitesse moyenne d'estérification pendant les 15 premières minutes et la vitesse à l'instant $t = 30$ minutes.

4) Détermine d'après le graphique une valeur approchée de la limite de cette estérification.

Comment pourrait-on augmenter la vitesse de la réaction sans modifier la valeur de la limite ?

Exercice 11

On étudie la réaction d'estérification de l'acide éthanoïque par un mono alcool saturé R-OH.

1) Écris l'équation bilan de la réaction

2) Le mélange initial renferme 1 mole d'acide et 1 mole d'alcool. La quantité d'acide n restant à la date t , déterminée par dosage est donnée dans le tableau ci-dessous.

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7
n(mol)	1	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

a) Indique le principe, d'une méthode expérimentale permettant de déterminer la quantité de matière d'acide restant.

b) Reproduis et complète la dernière ligne du tableau dans lequel représente la quantité d'ester formé et justifie la formule $n_E = 1 - n$

c) Trace sur un papier millimétré la courbe représentant en fonction du temps, la quantité d'ester formé.

d) Définis la vitesse instantanée de formation de l'ester à une date t donnée.

e) Détermine graphiquement cette vitesse aux dates $t_1 = 1\text{h}$ et $t_2 = 3\text{h}$.

3) A l'aide de la courbe, détermine la quantité maximale d'ester qui peut être formé.

La masse molaire moléculaire de l'ester formé est 102 g.mol⁻¹

a) Détermine la formule brute de l'ester et celle de l'alcool R-OH

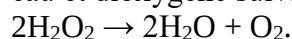
b) Donne les formules développées possibles de l'alcool et de l'ester

c) On supposera que le volume total V de la solution ne varie pas au cours de la transformation chimique.

On donne $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; Échelle: 4cm pour 1h, et 2cm pour 0,1 mol

Exercice 12

Le peroxyde d'hydrogène connu sous le nom d'eau oxygénée, se décompose naturellement, lentement, en eau et dioxygène suivant l'équation bilan :



Cette réaction peut être catalysée par l'ion Fe^{3+} . On étudie la décomposition catalytique de 6.10^{-4} mole d'eau oxygénée dissoute dans 100 mL de solution. A la date $t = 0 \text{ min}$, on y verse 20 mL d'une solution de chlorure de fer III puis on détermine toutes les 5 minutes le volume de dioxygène formé. La réaction se passe dans les conditions où le volume molaire vaut 24L. On obtient les résultats du tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20
V(O ₂) (.10 ⁻³)	1	1,68	2,76	3,72	4,44

1) a) Quelle est la nature de la catalyse dans cette réaction ?

b) Détermine les concentrations molaires d'eau oxygénée aux divers instants indiqués.

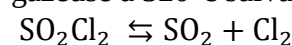
2. a) Trace la courbe C donnant la variation de la concentration de l'eau oxygénée en fonction du temps.

b) Détermine, en précisant l'unité, les vitesses de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t = 5\text{min}$ et $t = 10\text{min}$

puis à l'instant $t = 5\text{min}$. Que deviendrait cette vitesse si le temps était exprimé en secondes ?

Exercice 13

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320°C suivant la réaction :



Afin d'étudier cette réaction, on introduit à la date $t=0$, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle dans un récipient de volume constant maintenu à 320°C. La mesure de la pression P dans le récipient permet de suivre l'évolution de la réaction.

On obtient, aux divers instants t , les valeurs suivantes :

t(s)	0	100	210	250	350	380	450
P(bar)	0,51	0,63	0,73	0,75	0,80	0,82	0,85

1) Trouve, en utilisant la loi des gaz parfaits, une relation entre la pression initiale P_0 et la concentration molaire initiale C_0 ; en déduis la valeur de C_0 .

2) Soit α le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2

a) Exprime en fonction de C_0 et α , les concentrations molaires des différents corps purs.

b) Exprime P en fonction de P_0 et de α . En déduis l'expression de α .

3) Détermine pour chacun des instants qui figurent dans le tableau, les concentrations molaires en SO_2 .

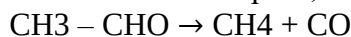
4) Trace la courbe donnant les concentrations en SO_2 en fonction du temps et détermine graphiquement la vitesse initiale de formation de SO_2 .

Echelles : 2cm pour 100s ; 1cm pour $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Données : 1bar = 10^5 Pa ; Constante des gaz parfait : $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 14

L'éthanal se décompose, en phase gazeuse suivant :



On introduit de l'éthanal à la date $t = 0$, dans une enceinte de volume invariable, préalablement vidée, portée à la température $\theta = 447^\circ \text{C}$, sous une pression initiale $P = 2,83 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. La mesure de la pression dans l'enceinte permet d'évaluer la concentration molaire du méthane formé en fonction du temps. Les résultats sont les suivants :

t(min)	0	4	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9
[CH ₄](10^{-4} mol/L)	0	2,2	4,5	6,9	9,1	11,4	13,6

1) Calcule la concentration molaire initiale en admettant que l'éthanol gazeux vérifie la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$.

2) Trace la courbe représentant la concentration molaire [CH₄] en fonction du temps.

Echelles : 1cm $\Leftrightarrow$ 5mn ; 1cm $\Leftrightarrow$ $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

3) Détermine :

a) La vitesse moyenne de formation du méthane entre les instants $t_1 = 4 \text{ min}$ et $t_2 = 13,8 \text{ min}$.

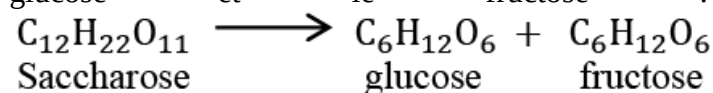
b) La vitesse instantanée de formation du méthane à la date $t = 13,8 \text{ min}$.

4) Au bout de combien de temps 1/5 de l'éthanal initial a-t-il été disparu ?

On donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}/\text{mol}$.

Exercice 15

Le saccharose est un disaccharide qui s'hydrolyse en milieu acide pour donner deux monosaccharides : le glucose et le fructose :



La concentration initiale de saccharose (sucre) est $0,53 \text{ mol.L}^{-1}$. A 35°C , on ajoute une solution de HCl. La réaction est du premier ordre et la constante de vitesse vaut $0,004 \text{ min}^{-1}$.

1) Détermine la concentration de saccharose et de fructose au bout de 60 min de réaction.

2) Quel est le temps de demi-réaction à 35°C ?

3) A quelle date 30% de réactif disparaît ?

4) Supposons que nous ayons à calculer le temps nécessaire pour que le réactif soit entièrement consommé par la réaction.

5) Calcule dans ce cas le temps nécessaire. Conclut ?

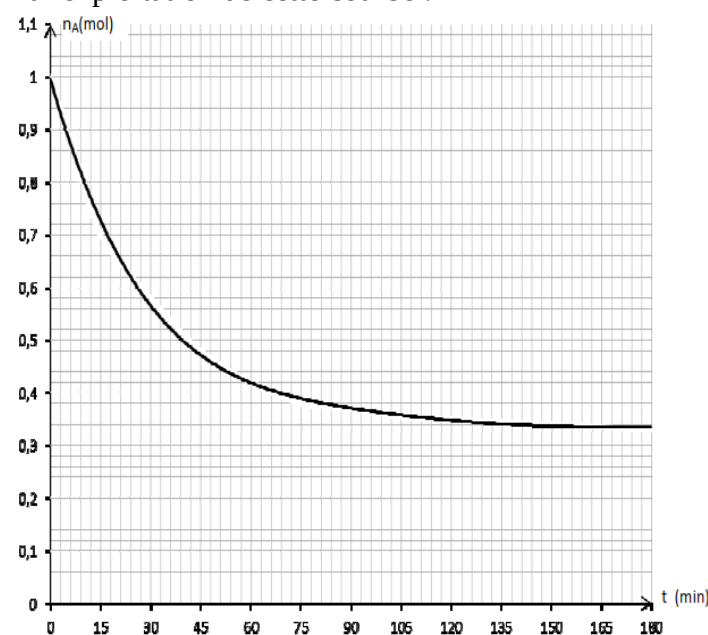
Exercice 16

Dans cette partie, l'équation-bilan de la réaction chimique est écrite sous la forme : $A + B \rightleftharpoons D + H_2O$ où D est le butanoate de méthyle.

A la date $t_0 = 0$ on réalise un mélange équimolaire des réactifs A et B : $n_0(A) = n_0(B) = 1 \text{ mol}$

Des mesures ont permis de déterminer les quantités de matière d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel au cours de la synthèse et de tracer la courbe (A) () (voir courbe ci-dessous).

Par exploitation de cette courbe :



1) Retrouve la date t_1 à laquelle la quantité d'acide carboxylique $n(A)$ présente dans le milieu, représente 42% de la quantité initiale $n_0(A)$ de A.

2) Déduis, à cette date t_1 la quantité de matière de butanoate de méthyle formé.

3) Calcule la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique entre le début de la réaction et la date t_1

4) Détermine la vitesse instantanée de disparition de l'acide carboxylique à la date $t = 45 \text{ min}$

5) Détermine sans faire de calcul, la vitesse moyenne de disparition de l'acide carboxylique A entre les dates $t_2 = 165 \text{ min}$ et $t_3 = 180 \text{ min}$. Interprète cette valeur.

Exercice 17

On étudie la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol. A l'instant initial on mélange 1mol d'acide éthanoïque et 1mol d'éthanol.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction.

2) On dose à température constante, l'acide restant dans le milieu réactionnel d'heure en heure. On obtient les résultats suivants :

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
nA	1	0,61	0,45	0,39	0,36	0,35	0,34	0,33	0,33
nE									

nA et nE désignent respectivement les nombres de mole d'acide restant et d'ester formé à chaque instant.

a) Calcule les valeurs de aux différentes dates et compléter le tableau.

b) Trace la courbe en fonction du temps. Echelle : 1cm pour 1 h ; 1cm pour 1 heure

c) Que peut-on dire de la composition du milieu réactionnel au-delà de la date t = 7 heures

Quelle est la nature de cet état ? Justifier ?

3) En utilisant la courbe Ne = f(t)

a) Détermine à quel instant la moitié de l'éthanol a été consommé ?

b) Calcule, la vitesse moyenne de formation de l'ester entre t₂=2h et t₂=4h

c) Détermine la pente de la tangente à la courbe à la date t=3h . Quelle est la signification physique de cette grandeur ?

d) Comment évolue la vitesse de formation de l'ester au cours du temps ? Comment peut-on accélérer cette réaction ?

Mécanismes réactionnels

Exercice 1

Donne les différentes phases des réactions suivantes :

- $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{HBr}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
- $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
- $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$
- $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$

Exercice 2

La formation du mono chlorobenzène par substitution du chlore sur le benzène est une réaction en chaîne dont le mécanisme peut être représenté par la suite des équations chimiques.

- $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^\circ$
- $2\text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{Cl}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}^\circ$
- $2\text{C}_6\text{H}_5^\circ \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}$
- $\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}^\circ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{HCl}$

1) Comment provoque-t- on la réaction a) ?

2) Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.

3) Ecris l'équation-bilan de la réaction.

Exercice 3

Dans un certain domaine de température et de pression, la décomposition de l'éthanal est une réaction simple :

$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. Mais en général, elle constitue une réaction complexe que l'on peut interpréter par le mécanisme suivant :

- $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{CHO}^\circ$
- $\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\circ + \text{CH}_4$
- $\text{CH}_3\text{CO}^\circ \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{CO}$
- $\text{CHO}^\circ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\circ + \text{CO} + \text{H}_2$
- $\text{CH}_3^\circ + \text{CH}_3^\circ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

1) Explique ce qui distingue une réaction simple d'une réaction complexe.

2) a) Quels sont les radicaux qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus ?

b) Distingue les différentes phases du mécanisme réactionnel.

3) L'étape (a) peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie nécessaire à cette étape est de $318\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, montre que cette réaction ne peut avoir lieu que si le flux lumineux irradiant l'éthanol contient des longueurs d'onde étant une valeur que l'on calculera. On donne : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$, Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, Célérité de la lumière : $3 \cdot 10^8\text{m/s}$

Exercice 4

Réaction du dibromo sur l'heptane.

1) Ecris l'équation bilan de la réaction de mono substitution.

2) Combien de mono bromo heptane différentes peut-on obtenir ? Précise le nom et la formule de chacun d'eux.

3) le mécanisme proposé est le suivant :

- $\text{C}_7\text{H}_{15}^\circ + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + \text{Br}^\circ$
- $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\circ$
- $\text{Br}^\circ + \text{Br}^\circ \rightarrow \text{Br}_2$
- $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{Br}^\circ \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{15}^\circ + \text{HBr}$

Indique un ordre possible des différentes phases de cette réaction et distinguer les différentes étapes.

4) Quelle est la longueur d'onde maximale des réactions à utiliser pour initier la réaction sachant que l'énergie de liaison de la molécule de dibrome est de 193KJ/mol .