PROBLEMES

ET

EXERCICES

RESOLUS DE

CHIMIE

Rédigés par Mr Mouradian Assistant Professeur de Physique Adjoint à l'ESSA Tananarive

CHIMIE

MINERALE

Elaboré par Mr Mamadou Sanyaré Professeur de Physique –Chimie à l'IFM- Tominian

Exercice (1) :

On fait agir de l'acide sulfurique concentré et chaud sur 43 g de cuivre jusqu'à disparition complète du métal.

1- Calculer le nombre de moles de cuivre et l'acide sulfurique utilisés lors de cette réaction.
2- Calculer le nombre de moles d'anhydride sulfureux formé et son volume.

On donne $V_0 = 22,4 L.mol^{-1}$; M(Cu) = 64g/mol , M(N) = 14g/mol ; M(CL) = 35,54g /mol ; M(H) =1g/mol ; M(Na) = 23 g/mol

Exercice (2) :

Dans un flacon contenant en excès de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique dilué, on introduit 10g de nitrate de sodium ; il se dégage de l'oxyde azotique NO .

1- Quel est, dans les conditions normales , le volume du gaz dégagé ?
2- Quels sont les mùasses minimales de cuivre et d'acide sulfurique qu'il convient d'employer ?

M(Cu) 63,5g/mol ; M(N) = 14g/ mol ; M(O) = 16g/mol ; M(S) = 16g/mol

Exercice (3) :

L' acide sulfurique dilué et froid attaque le zinc en donnant un gaz qui se dégage.

1- Quelle traduction peut-on faire de cette action ? Identifier le gaz qui se dégage ?
2- Au cours de cette action 35% de la masse du réactif zinc participe à la réaction.

a- Quelle masse de sel obtient-on ?
b- Quel volume de gaz se dégage ?

NB : on donne la masse de zinc utilisée : 140g

Exercice (4) :

On mélange 20 g d'aluminium avec 25 g d'oxyde de manganèse MnO_2 et on enflamme le mélange, il se forme du manganèse et de l'oxyde d'aluminium AL_2O_3 ;

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction ;
2- La réaction cesse par manque de l'un des réactifs, lequel ?
3- Calculer la masse du réactif qui reste et la masse de lm'oxyde d'aluminium formé ; en déduire la masse de manganèse formée si le rendement de la réaction est de 80%. M(AL) = 27g/mol ; M(Mn) = 55g/mol ; M(O) = 16g/mol

Exercice (5) :

On attaque 6,72g de fer par l'acide sulfurique dilué et froid en excès. Il se produit un dégagement de dihydrogène et formation d'un sel.

1-Ecris l'équation bilan de la réaction ; à l'aide des n.o indique le réducteur et l'oxydant.

2-Quel est le sel formé ?

3-Quelle est la masse de sel formé ?

4-En chauffant ce sel à une température élevée, il se décompose en donnant un dégagement de dioxyde de soufre, de dioxygène et un résidu solide d'oxyde de fer.

Ecris l'équation bilan de la réaction de décomposition, nomme le résidu et calcule sa masse.

M(Fe)= 56g/mol

Exercice (6) :

Dans un haut fourneau, on introduit de l'oxyde de fer III comme minerai de fer (fe_2O_3). La première réaction qui se produit avec ce minerai est sa transformation en oxyde de fer magnétique (Fe_3O_4) par action du monoxyde de carbone présent dans le haut fourneau. Le monoxyde de carbone se transforme à son tour en oxyde de carbone. Ensuite , si la température n'est pas très élevée , cet oxyde magnétique réagit avec le monoxyde de carbone pour donner du fer et du dioxyde de carbone.

1- Ecrire les équations des réactions chimiques qui se produisent dans le haut fourneau.
2- Calculer la masse de fer qu'on obtenir avec 5 tonnes de minerais.
3- Calculer le volume de dioxyde de carbone obtenu à partir des 5 tonnes de minerais.
4- En réalité , le rendement de la réaction est de 80% . Calculer la masse de fer obtenu et le volume de dioxyde de carbone dégagé.

M(Fe) = 56g/mol ; V_0= 22,4L/mol ; M(O) = 16 g/mol ; M(C) = 12 g/mol

Exercice (7) :

On prépare du sulfure d'aluminium à partir de l'aluminium et du soufre en poudre.

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction .
2- 3 moles de soufre réagissent avec 2 moles d'aluminium. Quel est le nombre de moles de sulfure d'aluminium obtenu ? Calculer la masse des réactifs et des produits.
3- On fait ensuite réagir 5 moles de soufre avec 4 moles d'aluminum, la réaction
4- s'effectue t – elle dans les conditions stoechiométriques ? Quel est le réactif en excès ? Calculer la masse de sulfure d'aluminium qu'on peut obtenir.

M(AL) = 27 g/ mol ; M(S) = 32 g/mol

Exercice (8) :

La préparation du zinc par des procédés thermiques se fait en deux étapes.
1ère étape : le sulfure de zinc (ZnS) se combine au dioxygène pour donner l'oxyde de zinc et le dioxyde de soufre.
2ème étape : l'oxyde de zinc formé est attaqué par le carbone et il se du monoxyde de carbone et zinc

1- Ecris les équations des deux réactions.
2- Calcule la masse de zinc que l'on peut obtenir théoriquement à parir de 19,4g de sulfure de zinc.
3- En réalité le rendement de chaque réaction est de 85% . Quelle masse de carbone faut –il prendre pour le traitement de 19,4g de sulfure de zinc ?

M(Zn)= 65 g/mol ; M(S) = 32 g/mol M(O) = 16 g/mol

Exercice (9) :

On veut préparer le zinc à partir de la blende (ZnS), principal minerai du métal. Pour cela on introduit une certaine masse de minerai dans un réacteur contenant 150 cm^3 d'air. La réaction qui se produit est la transformation de la blende en oxyde de zinc et en dioxyde de soufre. L'oxyde de zinç est ensuite réduit par le charbon (C) dans un four vertical aux environs de 1200°C. La réaction produit du monoxyde de carbone ; les vapeurs de zinc issues de la réaction se condensent et l'on recueille du zinc fondu.

1- Ecrire les équations des différentes réactions.
2- Déterminer la masse d'oxyde de zinc obtenu à parir du dioxygène présent dans le réacteur.
3- Calculer la masse de zinc recueilli et le volume de gaz dégagé dans le four.
4- En admettant le rendement de la réaction égale à 90% dans le four, quels sont la masse de zinc et le volume de gaz dégagé dans le four ?

On donne : M(Zn) = 65 g/mol , M(S) = 32 g/mol et Vo = 24 $Lmol^{-1}$

SOLUTIONS

EXRECICE (1):

Equation de la réaction :

$$H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuO + SO_2 + H_2O$$

1-

- Calcul du nombre de moles de cuivre et du nombre de moles d'acide

$$n_{H_2SO_4} = n_{Cu} = n_{CuO} = n_{SO_2} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{43}{63,5} = 0,67 \text{ mole}$$

2-Calcul du nombre de moles d'anhydride sulfureux et de son volume :

- $n_{SO2} = 0,67$ mole
- $V_{SO2} = n_{SO2} \times V_0 = 0,67 \times 22,4 \approx 15$ L

EXRECICE (2):

Equations des réactions :

$$(2H_3O^+ + SO_4^{2-}) + 2NaNO_3 \longrightarrow 2(H_3O^+ + NO_3^-) + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$8(H_3O^+ + NO_3^-) + 3\,Cu \longrightarrow 2\,NO + 3(Cu^{2+} + 2\,NO_3^-) + 12\,H_2O$$

- Nombre de moles d'acide nitrique obtenu :

$$\frac{n_{H_2SO_4}}{1} = \frac{n_{NaNO_3}}{2} = \frac{n_{HNO_3}}{2} \quad \text{soit} \quad n_{NaNO_3} = n_{HNO_3} = \frac{m_{NaNO_3}}{M_{NaNO_3}} = \frac{10}{85} = 0,117 mol$$

- Nombre de moles de NO

$$\frac{n_{HNO_3}}{8} = \frac{n_{NO}}{2} \quad \text{soit} \quad n_{NO} = \frac{n_{HNO_3}}{4} = \frac{\frac{10}{85}}{4} = \frac{10}{4 \times 85}$$

- **Le volume de NO :**

$$V_{NO} = n_{NO} \times V_0 = \frac{22,4 \times 10}{4 \times 85} = 0,658L$$

- **Masse de cuivre**

$$n_{Cu} = \frac{3}{8} \times n_{HNO_3} = \frac{3}{8} \times \frac{10}{85} = \frac{30}{680} \quad \text{d'où} \quad m_{Cu} = n_{Cu} \times M = \frac{63,5 \times 30}{680} = 2,80g$$

- **Masse d'acide sulfurique :**

$$m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4} \times M = \frac{n_{NaNO_3}}{2} \times M = \frac{10}{170} \times 98 = 5,76g$$

NB : considérer que les corps H_2SO_4 ; HNO_3 ; $NaNO_3$ inscris dans les proportions Stoechiométriques, sont en solution.

EXRECICE (3):

1- La traduction mathématique de cette réaction :

$$2(H_3O^+ + SO_4^{2-}) + Zn \rightarrow H_2 + (Zn^{2+} + SO_4^{2-}) + 2H_2O$$

2- Le gaz qui se dégage est le dihydrogène

3- Calcul de la masse de sel obtenu : $m_{Zn^{2+}SO^{2-}} = n \times M$

$$n_{Zn^{2+},SO_4^{2-}} = n_{Zn} = \frac{2 \times m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{2 \times 0,35 \times 140}{65} = 1,5mol$$

Donc $m_{sel} = 1,5 \times 161 = 241,5g$

4- Calcul du volume de gaz dégagé.

$$v_{H_2} = n_{H_2} \times V_0 = 1,5 \times 22,4 = 33,6L$$

EXRECICE (4):

1- Equation bilan de la réaction :

$$4\ AL + 3\ MnO_2 \longrightarrow 3Mn + 2\ AL_2O_3$$

2- Nature du réactif manquant :

- **Nombre de moles d'AL :** $n_{Al.} = \frac{m_{Al.}}{M} = \frac{20}{27} = 0{,}74$ **mol**

- **Nombre de moles d'oxyde de zinc :** $n_{MnO_2} = \frac{m_{MnO_2}}{M} = \frac{25}{87} = 0{,}28$ mol

- **Chaque fois qu'il disparaît 4 moles de d'AL soit $4\times0{,}74 = 2{,}96$ moles, il disparaît en même temps 3 moles de MnO_2 soit $3\times 0{,}28 = 0{,}84$ mol ; donc le réactif qui fait défaut est le MnO_2 .**

- **Calcul de la masse du réactif qui reste :**

- $\frac{n_{Al.}}{4} = \frac{n_{MnO_2}}{3} = \frac{n_{Mn}}{3} = \frac{n_{Al_2O_3}}{2}$

  - **Masse d'AL qui réagit :**

  $m_{AL} = n_{AL} \times M_{AL} = \frac{4}{3} \times n_{MnO_2} \times M_{AL} = \frac{4}{3} \times 0{,}28 \times 27 = 10{,}08$ **g**

  - **Masse d'AL qui reste :**

  $m'_{AL} = 20 - 10{,}08 = 9{,}92$ **g**

- **Masse d'oxyde d'aluminium formé :**

$m_{Al_2O_3} = n_{Al_2O_3} \times M = \frac{2}{3} \times n_{MnO_2} \times M = \frac{2}{3} \times 0{,}28 \times 102 = 19{,}04$ **g**

- **Masse de manganèse si le rendement est 80%.**

$m_{Mn} = \frac{3}{2} \times n_{Al_2O_3} \times Mn \times 0{,}80 = 1{,}5 \times \frac{2}{3} \times 0{,}28 \times 55 \times 0{,}80 = 12{,}32$ **g**

EXRECICE (5):

1- Equation bilan de la réaction :

$$(2H_3O^+ + SO^{2-}) + Fe \rightarrow (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) + H_2 + 2H_2O$$

+1----------0

0----+2

- Le réducteur est le fer (Fe)
- L'oxydant est l'acide

2- Le sel formé est le sulfate ferreux ($FeSO_4$)

3- Equation de la décomposition du sel formé :

$$4FeSO_4 \rightarrow 4SO_2 + O_2 + 2Fe_2O_3$$

Oxyde ferrique

Le résidu formé est l'oxyde de fer II (oxyde ferrique)

La masse du résidu formé :

- $\frac{n_{Fe}}{1} = \frac{n_{sulfate}}{1} = \frac{n_{Fe_2O_3}}{2}$ d'où $n_{Fe_2O_3} = 2 \times n_{Fe} = \frac{2 \times m_{Fe}}{M_{Fe}}$

- $m_{résidu} = n_{résidu} \times M_{résidu} = \frac{2 \times m_{Fe}}{M_{Fe}} \times M_{Fe_2O_3} = \frac{2 \times 6,72}{56} \times 160 = 38,4$ g

EXRECICE (6):

1- Les équations des réactions :

- $6\ Fe_2O_3 + 2CO \longrightarrow 4\ Fe_3O_4 + 2\ CO_2$ (1)
- $Fe_3O_4 + 4\ CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$ (2)

2- La masse de fer :

En additionnant les équations (1) et (2) , on obtient l'équation – bilan final :

$Fe_2O_3 + 3\ CO \longrightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$

- Le nombre de moles de Fe_2O_3

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5000000}{176} = 28409,09 moles$$

- Le nombre de moles de Fe :

$\frac{n_{Fe_2O_3}}{1} = \frac{n_{Fe}}{2}$ d'où $n_{Fe} = 56818,18$ moles

- La masse de fer est : $m_{Fe} = 56818,18 \times 56 = 3181818,08g = 3,18$ t

5- La masse de zinc : $n_{ZnO} = n_C = n_{Zn} = n_{CO} = 0{,}0008$ mol d'où

$m = n \times M = 0{,}0008 \times 65 = 0{,}052$ g

6- Le volume de gaz dégagé : $v = n \times V_0 = 0{,}0008 \times 24 = 0{,}0192$ L

7- La masse de zinc si le rendement est de 90 %

$$m = \frac{0{,}052 \times 90}{100} = 0{,}0468g$$

8- Le volume de gaz si le rendement est de 90 %

$$v_{CO} = \frac{0{,}0192 \times 90}{100} = 0{,}0173L$$

CINETIQUE

CHIMIQUE

Elaboré par Mr Mamadou Sangaré Professeur de Physique –Chimie à l'IFM- Tominian

3- Le volume de CO_2 :

- Le nombre de moles de CO_2 : $n_{CO_2} = 3 \times n_{Fe_2O_3} = 85227,27 moles$
- Le volume de CO_2 : $v_{CO_2} = n_{CO_2} \times V_0 = 1909090,848\ L$

4-

- La masse de fer si le rendement est 80%

$$m_{Fe} = \frac{3,18 \times 80}{100} = 2,54\ t$$

- Le volume de CO_2 si le rendement est 80%

$$v_{CO_2} = \frac{1,909090,84 \times 80}{100} = 1527272,67\ L$$

EXRECICE (7):

1- Equation – bilan de la réaction :

$$2AL + 3S \longrightarrow AL_2S_3$$

2-

- Nombre de moles de sulfure obtenu : $n_{AL_2S_3} = 1 mol$
- Masse de AL : $m_{AL} = n_{AL} \times M_{AL} = 2 \times 27 = 54\ g$
- Masse de S : $m_S = n_S \times M_S = 3 \times 32 = 96g$
- Masse de AL_2S_3 : $m = n \times M = 1 \times 150 = 150g$

3- $n_S = 5$ mols et $n_{AL} = 4$ mols ; d'après l'équation bilan : $\frac{n_{AL}}{2} = \frac{n_S}{3}$ soit

$\frac{n_{AL}}{2} = \frac{4}{2} = 2$ et $\frac{n_S}{2} = \frac{5}{3} = 1,66$ d'où $\frac{n_{AL}}{2} \neq \frac{n_S}{3}$: la réaction ne s'effectue pas dans les conditions stoechiométriques.

- $\frac{n_{AL}}{2} \succ \frac{n_S}{3}$ donc l'aluminium est en excès.
- Masse de AL_2S_3 qu'on peut obtenir :

$m(AL_2S_3) = n(AL_2S_3) \times M(AL_2S_3)$

D'après l'équation : $\frac{n_S}{3} = \frac{n_{AL_2S_3}}{1}$ d'où $m(AL_2S_3) = 1,66 \times 150 = 249\ g$

EXRECICE (8):

1- Les équations des réactions :

- $2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$
- $ZnO + C \longrightarrow CO + Zn$

2- La masse de zinc :

- Nombre de moles de ZnS : $n_{ZnS} = \frac{m_{ZnS}}{M} = \frac{19,4}{97} = 0,2$ mol
- Nombre de moles de Zn : $n_{ZnS} = n_{ZnO} = n_{Zn} = 0,2$ mol
- Masse de zinc : $m_{Zn} = 0,2 \times 65 = 13$ g

3- La masse de carbone : $n_C = n_{ZnO} = n_{Zn} = 0,2$ mol

d'où $m_C = n_C \times M_C = \frac{0,2 \times 12 \times 100}{85} = 2,82$ g

EXRECICE (9):

1- Les équations des différentes réactions :

- $ZnS + 3\,O_2$ ---------- $2\,ZnO + 2\,SO_2$
- $ZnO + C$ ---------- $Zn + CO$

2- Le volume de dioxygène présent dans le réacteur :

$$v_{O_2} = \frac{V_{Air}}{5} = \frac{150}{5} = 30cm^3 = 30.10^{-5}L$$

3- Le nombre de moles de dioxygène dans le réacteur :

$$n = \frac{v}{V_0} = \frac{0,03}{24} = 125.10^{-5}mol$$

4- Le nombre de moles d'oxyde de zinc :

$$\frac{n_{ZnS}}{2} = \frac{n_{O_2}}{3} = \frac{n_{ZnO}}{2} = \frac{n_{SO_2}}{2} \quad \text{soit} \quad n_{ZnO} = \frac{2 \times n_{O_2}}{3} = \frac{2 \times 0,00125}{3} = 0,0008mol$$

La masse d'oxyde de zinc ; $m = n \times M = 0,0008 \times 81 = 0,0648$ g

ESTERIFICATION –

HYDROLYSE

Exercice (10):

Dans un thermostat, à 50°C, on place plusieurs ampoules scellées contenant chacune 3,7g d'acide propanoïque et 1,6 g de méthanol. Au bout de 24 heures, on constate que la masse d'acide propanoïque que l'on peut doser reste constante et égale à 1,23g par
1- Quelle est la nature de la réaction ? Précise ses caractères et écris l'équation bilan de la réaction.

2- Par déshydratation intermoléculaire de l'acide propanoïque , on obtient un produit que l'on fait agir sur le méthanol . Ecris l'équation bilan des deux réactions. Compare la deuxième réaction avec celle étudiée au premier.

On donne M(C) = 12g/mol ; M (H) = 1g / mol ; M (O) = 16g/mol

Exercice (11):

On fait agir une mole d'acide éthanoïque et une mole de propan-2ol. A l'équilibre 0,6 mole d'ester s'est formée.
1- Ecrire l'équation bilan de la réaction. Quelle est la nature de cette réaction ? Donner ses propriétés.

2- Calculer la valeur de la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires.

3- A l'équilibre, on ajoute une mole d'ester au mélange, dans quel sens se déplace l'équilibre ? Donner la nouvelle composition du mélange.

Exercice (12):

1- On fait réagir l'acide éthanoïque et le méthyl 3 butanol- 1. Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2- On introduit 11 g de l'alcool et 7,5g de l'acide précédents dans un ballon . On récupère 1,5g d'eau.

En déduire la quantité de matière d'ester formé et la quantité de matière d'acide et d'alcool restant. Quel est le pourcentage d'acide et d'alcool estérifié ?

On donne M(C) = 12g/mol ; M (H) = 1g / mol ; M (O) = 16g/mol

Exercice (13) :

Soit le mélange d'alcool éthylique et d'acide ;le système évolue vers l'équilibre. A l'équilibre à 15°C, 1 L de solution renferme 15g d'alcool éthylique, 20g d'acide acétique , 50g d'acétate d'éthyle et 12g d'eau.
1- Calculer la constante d'équilibre Kc.
2- 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 (14):

On étudie la cinétique de la réaction ayant lieu entre l'acide éthanoïque et le propan-2ol.
1- Ecrire l'équation bilan de réaction en donnant les noms de toutes les espèces chimiques mis en jeu.
2- La réaction a lieu à température constante et le mélange initial est formé de 0,5mole d'acide et 0,5 mole d'alcool.
Est – il possible d'obtenir O,5 moles d'ester ? Justifiez votre réponse ?
3- Les résultats de la mesure sont consignés dans le tableau suivant (on a dosé à la date t le nombre n d'ester restant).

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n	0,500	0 ,285	0,210	0,185	0,170	0,168	0,167	0,167	0,167

a) Tracer la courbe n'(t) donnant le nombre n' d'ester formé à la date t.
b) Déterminer :

- La vitesse instantanée en (mol /h) de formation de l'ester à la date t = 4h.
- La limite de formation de l'ester.

4- On dispose de trois alcools : propan-2ol et le butan-1ol. On veut rendre la réaction plus rapide.

- Lequel des alcools convient – il de choisir ?
- Existent – il d'autres facteurs ? Lesquels ?

Exercice (15):

On effectue la réaction d'estérification de l'acide méthanoïque par l'éthanol à une température constante de 50°C en mélangeant au temps t = 0 , une mole d'acide méthanoïque et une mole éthanol dans un solvant ; le volume de la solution est 200cm^3 .

On réalise au cours du temps des prélèvements de volume négligeable 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	1	0,81	0,69	0,60	0,54	0,49	0,44	0,39	0,37	0,36

1- Tracez le graphe représentant la concentration molaire en ester formé en fonction du temps ;

2- En déduire la vitesse d'estérification moyenne pendant les 15 premières minutes et en déduire une valeur approchée de la limite d'estérification dans les conditions indiquées.
3- Comment pourrait – on augmenter la vitesse de la réaction sans modifier la valeur de la limite

Exercice (16):

On fait agir l'alcool éthylique successivement sur les acides suivants : acide chlorhydrique , acide nitrique, acide formique , acide acétique.

1- Ecrire et équilibrer l'équation bilan de la réaction dans chaque cas.
2-Sachant qu'on a utilisé 11,5g d'alcool dans chacune de ces réactions, calculer la quantité de matière d'ester éthylique formé dans chaque cas.

EXERCICE (17):

Lors de la réaction d'un mélange occupant un volume de 0,1 L contenant 1 mole d'éthanol (CH_3- CH_2 – OH) et 1 mole d'acide éthanoïque (CH_3 – COOH) dans une enceinte isotherme, à la température de 100°C, on a déterminé les quantités d'ester formé au cours du temps.

t(h)	0	2	4	10	20	30	40	60	80	100	140	200
n(ester)	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,56	0,58	0,61	0,62	0,63	0,65	0,67

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction et expliquer brièvement ses caractères.

2- Représenter les graphes d'estérification et d'hydrolyse en fonction du temps

3- Quelles sont les vitesses moyennes de formation de l'ester entre les instants (0 et 10 h) ; (30h et 40h).

4- Quelles sont les vitesses instantanées de formation de l'ester aux instants : 4h , 40h ? Conclure.

Exercice (18) :

On mélange à la date t = 0 une mol d'éthanol et une mol d'éthanoïque. On détermine la quantité d'ester formé à la date t, elle est de la forme $n = \frac{0,67t}{t+17}$ (n en mol et t en h)

1°) Quelle est la vitesse moyenne de formation de l'ester entre les instants t = 0 et t = 50h.
2°) Quelle est la vitesse de formation de l'ester pour t = 20 h.
3°) On recommence l'expérience à t = 0 avec 0,01 mol/1 d'alcool et 0,01 mol/1 d'acide. Les quantités d'ester formés en fonction du temps sont :

t (s)	0	180	240	300	360
[Ester] (mol/1)	0	$2,6.10^{-3}$	$3,17.10^{-3}$	$3,66.10^{-3}$	$4,11.10^{-3}$

Montrer à partir du tableau que la réaction est d'ordre global 2.
4°) Calculer la constante de vitesse à 25°C ainsi que le temps de demi – réaction

EXERCICE (19) :

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 20 g d'acide.

a) Pourquoi tout l'acide n'a pas réagit ?

b) Quelle est la masse d'ester formée ?

c) Calculer Kc

3- Que se passe t- il si l'on doublait le nombre de mole d'acide éthanoïque ?

EXERCICE (20) :

On étudie la réaction d'estérification de l'éthanol et l'acide méthanoïque à température constante.

1) Ecrire l'équation –bilan traduisant la réaction et donner le nom de l'ester formé.

2) Pour étudier l'influence des ions hydroniums H_3O^+ sur cette réaction, on fait deux essais : la concentration initiale des réactifs est la même dans les deux essais mais il y a davantage d'ions H_3O^+ dans le second essai que dans le premier. On obtient le tableau suivant donnant la concentration de l'ester formé en fonction du temps :

t(s)	50	100	150	200	300	400	500
$C_1(10^{-3}$ mol.$L^{-1})$	20	41	58	74	100	121	137
$C_2(10^{-3}$ mol.$L^{-1})$	40	74	100	120	151	169	181

Tracer sur un même graphique les courbes $C_1 = f(t)$, $C_2 = f(t)$

3) Déterminer pour chacun des essais, la vitesse de formation de l'ester à l'instant t =150 s

Conclure quand au rôle des ions H_3O^+.

Comment évolue la vitesse de la réaction au cours de la réaction ? Justifier cette observation.

4) Les deux essais tendent – ils vers la même limite ? Justifier votre réponse.

Exercice (21) :

On fait réagir de l'acide acétique sur de l'alcool isopropylique.

1°) Ecrire l'équation- bilan de la réaction et donner sa nature (on donnera les noms des produits formés).

2°) Sachant qu'on est parti d'un litre de solution contenant 1 mol d'acide et 1 mol d'alcool, vérifier que la réaction est d'ordre 2 à pertir du tableau ci-dessous : (la réaction a lieu à température constante).

temps (h)	0	25	50	100	150	200
[Ester] (mol.1-1)	0	0,5	0,33	0,55	0,6	0,67

3°) Tracer la courbe donnant la variation de la concentration de l'ester en fonction du temps.
4°) Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants t = 100h et t = 150h.
5°) Calculer la vitesse à t = 20h.
6°) Déterminer graphiquement une valeur approchée de la limite de cette estérification.

Exercice (22):

On chauffe un mélange renfermant 1 mole d'acide éthanoïque et 1 mole d'un alcool inconnu noté R-OH.
1) Ecrire l'équation – bilan de la réaction.
2) On dose d'heure en heure l'acide qui reste dans le mélange et on trouve les résultats suivants dans le tableau ci-après.

n_{acide} (mol)	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33
t (heures)	1	2	3	4	5	6	7

n_{acide} est le Nombre de moles d'acide restant dans le mélange.
Tracer la courbe d'estérification : quantité de matière d'ester formé en fonction du temps en précisant bien les échelles. Quelle est la limite de l'équilibre ?
3) On fait ensuite l'analyse de l'ester. L'oxydation complète de 0,51 g d'ester donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.
a) Déterminer la composition centésimale de l'ester.
b) Quelle est sa formule brute ?
c) Quelle est la formule brute de l'alcool qui a été traité par l'acide éthanoïque ?

Exercice (23) :

On réalise l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. On introduit au départ 1,5 mol d'éthanoate d'éthyle.
1°) Ecrire l'équation de la réaction et nommer les produits formés.
2°) Donner la composition du mélange lorsqu'il s'est formé 0,4 mol d'acide.
3°) Le nombre de moles d'éthanoate d'éthyle est 1,49 mol à l'instant $t_1 = 1_s$ et 1,20 mol à l'instant $t_2 = 10s$.
Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre ces instants.

Exercice (24) :

On fait agir une mole d'acide éthanoïque sur l'alcool primaire de formule brute C_3H_8 .

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 de 0,5 mol d'alcool .
a) Le nombre de moles d'acide restant est 0,210 à l'instant $t_1 = 2$ h et et 0,168 à l'instant $t_2 = 5$ h. 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 (25) :

Au cours d'une décomposition on observe que le temps de demi – réaction indépendant des concentrations initiales est gale à 100s.

a°) Quel est l'ordre de la réaction.

b°) Au bout de combien de temps 80% du produit initial aura- t- il disparu ?

EXERCICE (26) :

L'eau oxygénée a pour formule H_2O_2. Elle se décompose lentement, et spontanément, en eau et oxygène. On dit qu'elle se dismute.

1) Ecrire l'équation de cet équilibre chimique réversible. L'ion Fe^{3+} catalyse cette réaction. Qu'est-ce –que cela signifie ?
2) On utilise 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration 6.10^{-2} $mol.l^{-1}$. On lui ajoute quelques gouttes d'une solution contenant l'ion $fe3^+$, et on déclenche simultanément de chronomètre.

On dosc lc nombre de moles d'eau oxygénée restant, et on trouve :

t (en minute)	5	10	15	20	30
mole H_2O_2 restant	47.10^{-5}	$37,2.10^{-5}$	$29,6.10^{-5}$	$23,2.10^{-5}$	$16,2.10^{-5}$

Compléter ce tableau, en calculant, pour chaque valeur de t, le nombre de mole d'oxygène formé n_{O2}.

3) Calculer la vitesse moyenne (exprimée en mol.min 1) de formation de l'oxygène pendant l'intervalle de temps (t_1,t_2) tel que t_1 =10 min, t_2= 15min

EXERCICE (27) :

A température suffisamment faible pour qu'aucune réaction n'ait lieu, on prépare un mélange équimolaire d'un alcool primaire ROH et d'un acide carboxylique R'COOH. On en prélève 5 Cm^3 que l'on dose par une solution à 2 $mol.l^{-1}$ d'hydroxyde de sodium ; il faut verser 16,8 cm^3 pour obtenir l'équivalence. On répartit le mélange dans sept tubes scellés. Chaque tube contient 5 cm^3 du mélange. A L'instant t=0, On place les tubes dans une étuve maintenue à 100° C.

1) Calculer la concentration initiale en acide dans chaque tube.
2) A différentes dates t, tube, on dose l'acide restant à l'aide de la même solution d'hydroxyde de sodium. Le volume V_B à l'équivalence est reporté dans le tableau ci-dessous :

t (h)	10	20	30	40	50	60	70
$V_B(cm^3)$	10,2	8	6,8	6,2	5,8	5,6	5 ,6

Tracer la courbe représentant la concentration en ester € en fonction du temps écoulé depuis l'instant 0.

3) Qu'observer-t-on au delà de t = 60 min ? Expliquer.
4) 4) Indiquer comment on pourrait :
   - Rendre la réaction plus rapide,
   - Modifier la composition finale du mélange

EXERCICE (28) :

A l'instant=0, on prépare une solution aqueuse en mélangeant 0,5 litre d'une solution 0,4 $mol.l^{-1}$ d'iodure de potassium (KI) avec 0,5 litre d'une solution 0,2 $mol.l^{-1}$de peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). La température est maintenue constante.

On détermine par dosage sur des prélèvements la concentration molaire de l'iode formé (I_2) en fonction du temps écoulé. On recommence l'expérience avec la même solution initiale à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II).

t (mn)	5	10	15	20	30
$(I_2)_1(10^{-2}mol.l^{-1}$	1,7	3,0	3,9	4,6	5,6
$(I_2)_1(10^{-2}mol.l^{-1}$	2,4	4,7	6,1	7,3	9,1

L'équation –bilan de la réaction est $2I^- + S_2O^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO^{2-}$

1) A chaque prélèvement, on a eu soin de diluer immédiatement avec l'eau glacée avant le dosage. Pourquoi ?
2) Calculer les concentrations initiales en ions iodure et peroxodisulfate, calculer la concentration finale limite (I_2) en supposant la réaction totale.
3) Tracer les courbes représentant (I_2) en fonction du temps. Evaluer les temps de demi-réaction de chaque expérience. D'où provient leur différence ?
4) Déterminer la vitesse de formation de l'iode à la date t = 15 min dans chacune des deux expériences (en $mol.l^{-1}.S^{-1}$).

$$Kc = 2{,}25 = \frac{(1{,}6 - x)(0{,}6 - x)}{(0{,}4 + x)(0{,}4 + x)}$$ si et seulement si x =0,143 mol

Alors : $n_{ester} = 1{,}6 - 0{,}143 = 1{,}457$ mol

$n_{eau} = 0{,}6 - 0{,}143 = 0{,}457$ mol

$n_{acide} = n_{alcool} = 0{,}4 + 0{,}143 = 0{,}543$ mol

Exercice (12) :

1- Equation bilan de la réaction :

$$CH_3COOH + CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COO - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_3 + H_2O$$

2-

- **Détermination de la quantité de matière d'ester formé.**

$$n_{ester} = n_{eau} = \frac{1{,}5}{18} = 0{,}08 \text{ mol} \quad \text{soit } m_{ester} = n_{ester} \times M_{ester} = 0{,}08 \times 130 = 10{,}4g$$

- **Quantité de matière d'acide restant :**

- Quantité de matière d'acide initial : $n_{i-acide} = \frac{7{,}5}{60} = 0{,}125mol$
- Quantité d'acide restant : $n_{acide-rest} = 0{,}125 - 0{,}083 = 0{,}0{,}42$ mol

soit $m_{acide-rest} = n_{acides-rest} \times M_{acide} = 2{,}52g$

- **Quantité d'alcool restant :**

- Quantité d'alcool initial : $n_{i-alcool} = \frac{11}{88} = 0{,}125mol$
- Quantité d'alcool restant : $n_{alcool-rest} = 0{,}125 - 0{,}083 = 0{,}042mol$

Soit $m_{alcool-rest} = n_{alcool-rest.} \times M_{alcool} = 3{,}69g$

- **Pourcentage d'acide esterifié : % Acide** $= \frac{7{,}5 - 2{,}52}{7{,}5} \times 100 = 66{,}45$
- **Pourcentage d'alcool esterifies : % Alcool** $= \frac{11 - 3{,}69}{11} \times 100 = 66{,}45$

Exercice (13) :

1- Calcul de la constante d'équilibre Kc :

$$Kc = \frac{[Ester]\times[Eau]}{[Acide]\times[Alcool]} \quad \text{et} \quad [\,] = \frac{n}{V} = n \quad \text{car } V = 1L \quad \text{et} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$n_{Acide} = \frac{m_{Acide}}{M} = \frac{20}{60} = 0{,}33mol \quad ; \quad n_{Alcool} = \frac{m_{Alcool}}{M} = \frac{15}{46} = 0{,}32mol$$

$$n_{Ester} = \frac{m_{Ester}}{M} = \frac{50}{88} = 0{,}56mol \quad ; \quad n_{Eau} = \frac{m_{Eau}}{M} = \frac{12}{18} = 0{,}66mol$$

$$Kc = \frac{0{,}56\times0{,}66}{0{,}33\times0{,}32} = 3{,}5$$

2- Quand on ajoute $m' = 20g$ d'acide soit $n' = 0{,}33$ mol, sa concentration augmente, l'équilibre sera déplacé dans le sens (1) qui tend à dimunier la concentration de l'acide ;

$$\text{Acide} + \text{Alcool} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \text{Ester} + \text{Eau}$$

Détermination des concentrations du nouvel équilibre :

$$\text{Acide} + \text{Alcool} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \text{Ester} + \text{Eau}$$

	Acide	Alcool	Ester	Eau
$t' = 0$	0,66mol	0,32mol	0,56mol	0,66mol
Nouvel Equ	0,66 –x	0,32 – x	0,56 + x	0,66 + x

$$Kc = \frac{(0{,}56+x)(0{,}66+x)}{(0{,}66-x)(0{,}32-x)} = 3{,}5 \quad \text{soit}$$

$2{,}5x^2 - 4{,}65x + 0{,}37 = 0$

Les solutions à cette équation sont :

$$x_1 = \frac{4{,}65 - \sqrt{17{,}92}}{5} = 0{,}084$$

$$x_2 = \frac{4{,}65 + \sqrt{17{,}92}}{5} = 1{,}77 \quad \textbf{incompatible}$$

Alors $x = 0{,}08$ mol

SOLUTIONS

Exercice (10) :

1-

- **La nature de la réaction : la réaction ayant lieu entre un acide carboxylique (CH_3CH_2COOH) et un alcool (CH_3OH) est une réaction d'estérification .**

- **Les caractères de la réaction :**
  - **La réaction est limitée , justifions :**

Calculons le nombre de moles d'acide à l'équilibre :

- Initialement :

$n_{acide} = \frac{3,7}{74} = 5.10^{-2} mol$ **et** $n_{alcool} = \frac{1,6}{32} = 5.10^{-2} mol$

- En fin de réaction :

$n_{acide} = \frac{1,23}{74} = 1,66.10^{-2} mol$ **, donc une partie de l'acide n'a pas réagit .**

Ainsi le nombre de moles dissociées serait : $\alpha = \frac{1,66.10^{-2}}{5.10^{-2}} = 0,33$ **=33% : la réaction est limitée.**

- **La réaction est aussi lente puisqu'il faut 24 heures pour pouvoir considérer l'équilibre comme atteint.**

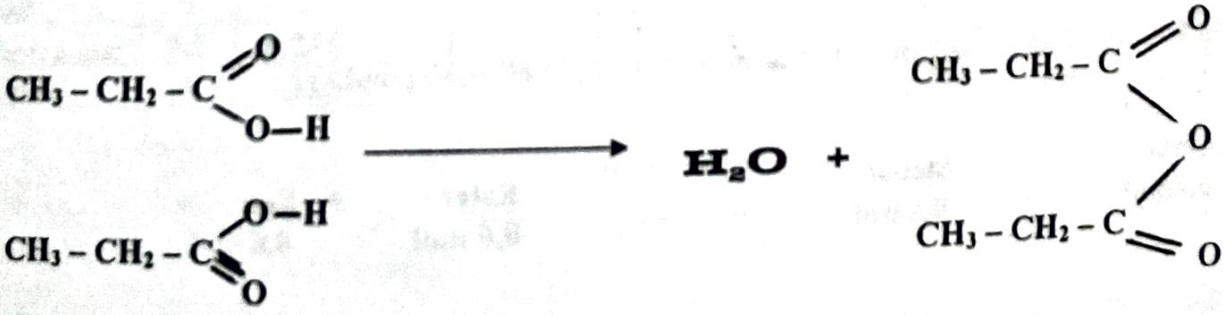
- **NB : ces données permettent d'affirmer ses seuls caractères.**

  - **L'équation bilan de la réaction :**

$$CH_3-CH_2-COOH + CH_3-OH \rightleftharpoons CH_3-CH_2-COO-CH_3 + H_2O$$

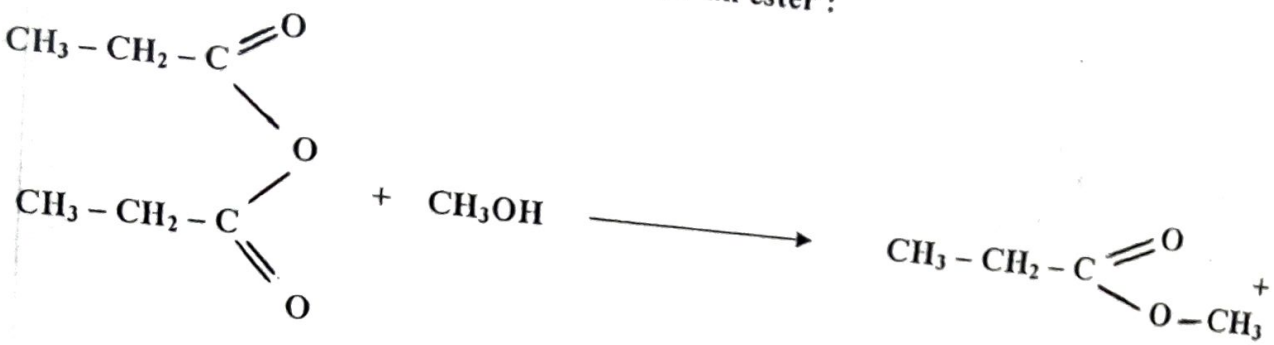
2- Equations bilans des réactions et comparaison :

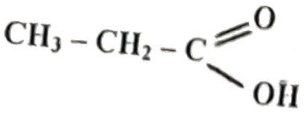
- **La déshydratation intermoléculaire donne un anhydre d'acide :**



Anhydride propanoïque

L'anhydride réagit avec l'alcool pour donner un ester :



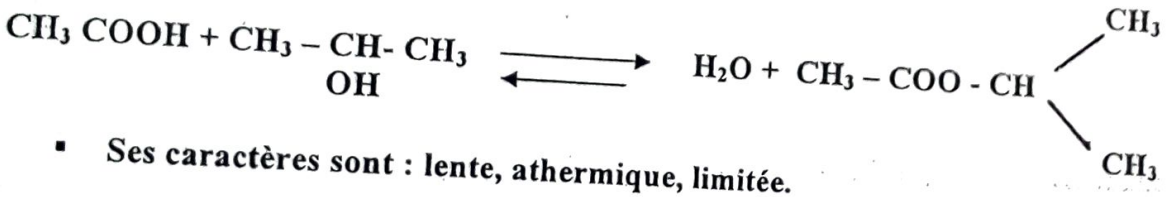


On obtient le même ester, mais la réaction est totale et rapide.

Exercice (11) :

1-

- Equation bilan de la réaction :



- Ses caractères sont : lente, athermique, limitée.

2- La constante d'équilibre Kc :

$$Kc = \frac{\frac{0,6}{V} \times \frac{0,6}{V}}{\frac{0,4}{V} \times \frac{0,4}{V}} = 2,25$$

3-

- Le système évolue dans le sens de la formation de l'acide et de l'alcool.
- La nouvelle composition :

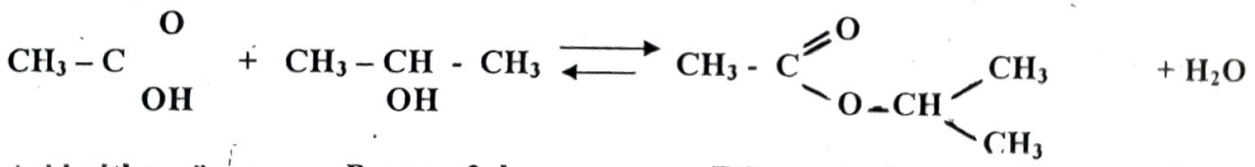
	Acide	+	Alcool	⟶ ⟵	Ester	+	Eau
1er Equ	0,4mol		0,4mol		0,6 mol		0,6 oml
t' =o	0,4		0,4		(1 + 0,6)		0,6
2èEqu	(0,4 + x)		(0,4 + x)		(1,6 – x)		(0,6 – x)

Les concentrations du nouvel équilibre deviennent :

- $[Acide] = 0,66 - 0,08 = 0,58mol$
- $[Acool] = 0,32 - 0,08 = 0,24mol$
- $[Ester] = 0,56 + 0,08 = 0,64mol$
- $[Eau] = 0,66 + 0,08 = 0,74mol$

Exercice (14) :

1- Equation bilan de la réaction :



Acide éthanoïque Propan-2ol Ethanoate de propyle Eau

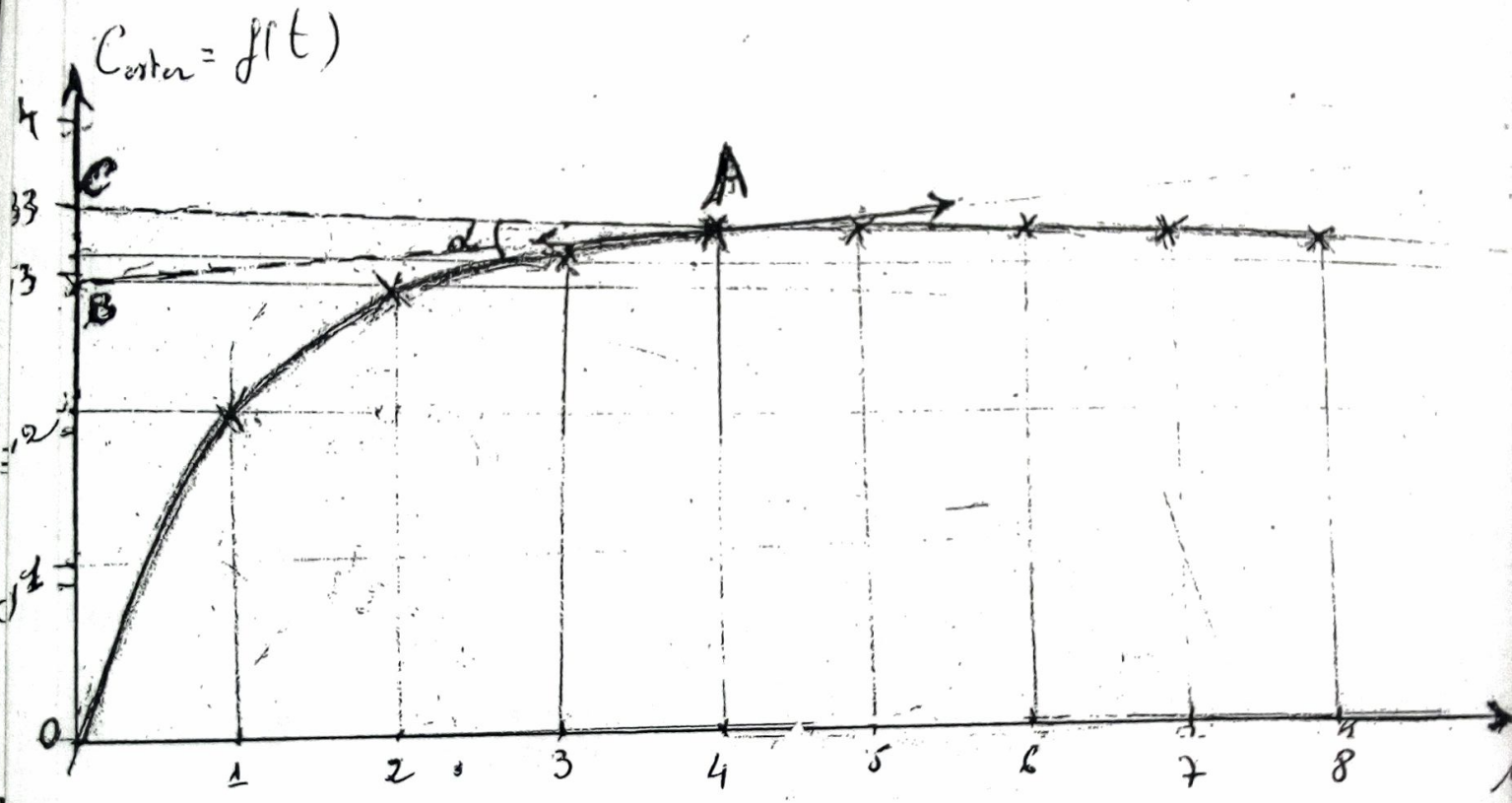
2- Il n'est pas possible d'obtenir 0,5 mole d'ester car si $\alpha = 1$, la réaction serait totale, alors que la réaction présente est une d'estérification , donc limitée.

3-

a) traçage du graphe $n'(t) = f(t)$

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$n_{acide-restant}$	0,5	0,285	0,210	0,185	0,170	0,168	0,167	0,167	0,167
n_{Ester}	0	0,215	0,29	0,315	0,33	0,332	0,333	0,333	0,333

Graphe :



b)

- **Déterminons la vitesse instantanée de formation de l'ester à la date t =4h**

$$V_i = tg\alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{0,33 - 0,29}{4 - 0} = 10^{-2}\, mol/h$$

- **La limite de formation de l'ester est : 0,33**

4-

- **Pour rendre la réaction plus rapide, c'est le méthanol qu'il convient de choisir car c'est la chaîne la plus simple.**
- **Oui il en existe : la température, les catalyseurs (H_3O^+ , OH^-), la concentration.**

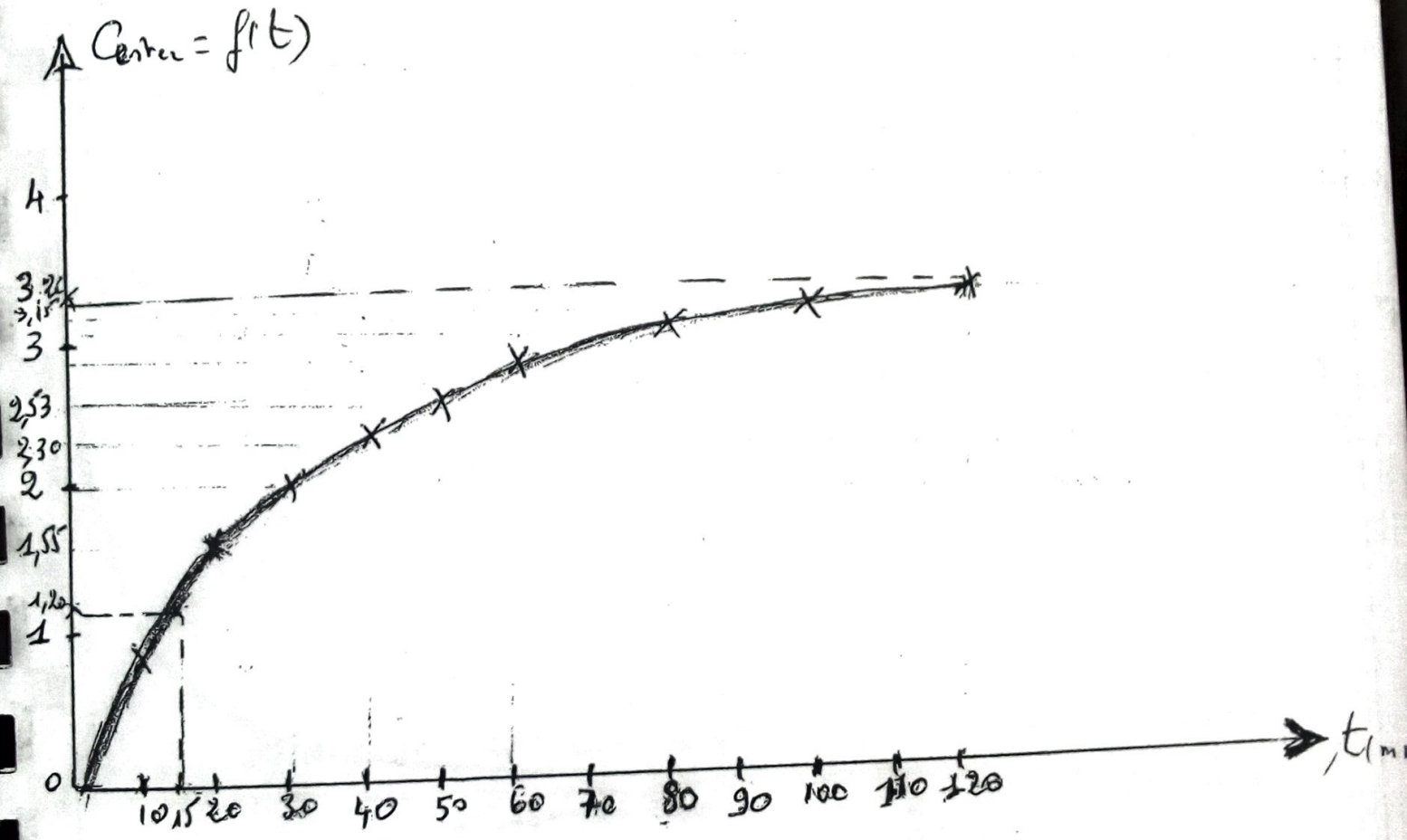
Exercice (15) :

1- Traçage du graphe $C_{ester} = f(t)$:

$$C_{Ester} = \frac{n_{exter}}{V} = \frac{n_{exter}}{2.10^{-1}} = 5.n_{exter}$$

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
$n_{acide-restant}$	1	0,81	0,69	0,60	0,54	0,49	0,44	0,39	0,37	0,36
n_{Ester}	0	0,19	0,31	0,40	0,46	0,51	0,56	0,61	0,63	0,64
C_{Ester}	0	0,95	1,55	2,00	2,30	2,53	2,80	3,05	3,15	3,20

Graphe :



2-

- **Détermination de la vitesse d'estérification moyenne pendant les 15 premières minutes :**

On sait que C_{Ester} (expérimentale) $\approx 1,20$ pour t = 15 mn . Alors

$$V_m = \frac{C_{Exp} - C_0}{t_{15} - t_0} = \frac{1,20 - 0}{15 - 0} = 0,08 mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

- La limite d'estérification est 3,20 mol/L : la courbe a tendance à être une droite à a partir de 3,20 mol/L.

3- Par addition d'un catalyseur, par exemple les ions hydroniums H_3O^+ ou encore une élévation de la température, on pourrait augmenter la vitesse sans modifier la limite.

Exercice (16) :

1- Equations bilans dans chaque cas :

- Action sur l'acide chlorhydrique HCL

$$CH_3 - CH_2\,OH + HCL \longrightarrow CH_3 - CH_2\,CL + H_2O$$

- Action sur l'acide nitrique HNO_3

$$CH_3 - CH_2\,OH + HNO_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - O\text{-}NO_2 + H_2O$$

- Action sur l'acide formique: HCOOH

$$CH_3 - CH_2\,OH + H - COOH \rightleftharpoons H\text{-}C\,OO\text{-}\,CH_2\,\text{-}CH_3 + H_2O$$

- Action sur l'acide éthanoïque (acétique) : $CH_3 - COOH$

$$CH_3 - CH_2\,OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

2- Calcul de la quantité de matière d'ester dans chaque cas :

- $n_{Alcool} = n_{Ester} = \dfrac{11,5}{46} = 0,25mol$
- Masse de $CH_3 - CH_2\,CL$: $m = n_{ester} \cdot M_{Ester} = 0,25 \times 64,5 = 16,125g$
- Masse de $CH_3 - CH_2 - O\text{-}NO_2$: $m = 0,25 \times 91 = 22,75g$
- Masse de $H\text{-}C\,OO\text{-}\,CH_2\,\text{-}CH_3$: $m = 0,25 \times 74 = 18,50g$
- Masse de $CH_3 - COO - CH_2 - CH_3$: $m = 0,25 \times 88 = 22g$

Exercice (17) :

1-

- Equation bilan de la réaction : c'est une réaction d'estérification

$$CH_3 - CH_2\,OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

- Les caractères de la réaction :

- elle est lente : elle dure pendant plusieurs heures (par exemple 200h)

- elle est limitée : elle s'arrête avant que l'acide n'ait estérifié la totalité de l'acide.

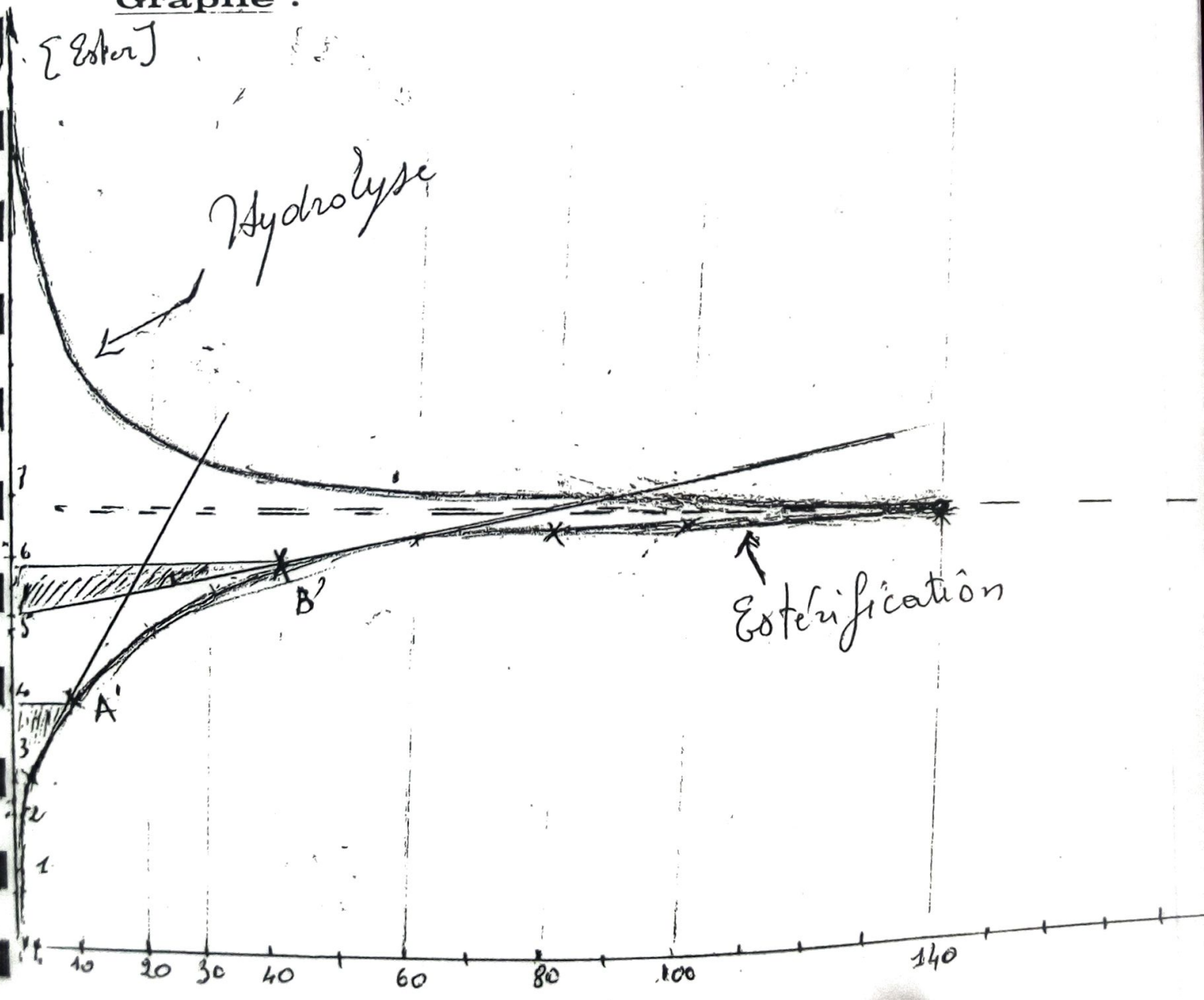
- elle est athermique : il n'y a pas d'échange de chaleur.

2 - Représentation graphique :

Tableau :

t(h)	0	2	4	10	20	30	40	60	80	100	140	200
n_{ester}	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,56	0,58	0,61	0,62	0,63	0,65	0,67
C_{ester}	0	1,8	2,6	3,8	4,9	5,6	5,8	6,1	6,2	6,3	6,5	6,7
n_{acide}	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,44	0,42	0,39	0,38	0,37	0,37	0,33

Graphe :



3- Les vitesses moyennes de formation de l'ester :

- $V_m\ (0\ ,\ 10h) = \dfrac{C_{10} - C_0}{t_{10} - t_0} = \dfrac{3,8 - 0}{10 - 0} = 3,8.10^{-1}\ mol.L^{-1}h^{-1}$

- $V_m\ (30h\ ,40h) = \dfrac{C_{40} - C_{30}}{t_{40} - t_{30}} = \dfrac{5,18 - 5,6}{40 - 30} = 2.10^{-2}\ mol.L^{-1}.h^{-1}$

Les vitesses instantanées de formation de l'ester :

- $V_{(t=4h)} = \dfrac{C_{A'} - C_A}{t_{A'} - t_A} = \dfrac{4,25 - 2,1}{10 - 0} = 2,15.10^{-1}\ molL^{-1}h^{-1}$

- $V_{(t=40h)} = \dfrac{C_{A'} - C_B}{t_{B'} - t_B} = \dfrac{5,9 - 5,25}{60 - 0} = 1,08.10^{-2}\ molL^{-1}h^{-1}$

Conclusion : La vitesse instantanée dimunie plus rapidement que la vitesse moyenne lors de l'estérification.

Exercice (18) :

$$CH_3 - CH_2\,OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

t =0	1 mol	1 mol	0	0
Equilibre	(1-n)	(1 –n)	n	n

$$n = \frac{0,67t}{t + 17} \quad \text{(moles)}$$

1- Calcul de la vitesse moyenne de formation de l'ester.

$t_1 = 0$ ------ $n_1 = 0$

$t_2 = 50\ h$ ---- $n_2 = \dfrac{0,67 \times 50}{50 + 17} = 0,5$

$$V_{moy} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,5}{50} = 10^{-2}\ mol.h^{-1}$$

2- La vitesse de formation de l'ester à t = 20 h

$$V_t = \frac{dn}{dt} = \frac{0{,}67(t+17) - 0{,}67t}{(t+17)^2} = \frac{11{,}35}{(t+17)^2}$$

$$\underline{\text{AN}} : V_t = \frac{11{,}39}{(20+17)^2} = 8{,}31.10^{-3}\, mol.h^{-1}$$

3- Montrons que la réaction est d'ordre 2

$$CH_3 - CH_2\,OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

t = 0	C_0	C_0	0	0
t ≠ 0	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	x

Si la réaction est d'ordre 2 , alors la loi de transformation serait :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ si et seulement si $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$

k étant une constante, le rapport $\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ serait constant si la réaction est d'ordre 2.

$C = C_0 - x$ où x est la concentration de l'ester.

$C_0 = 10^{-2}$ soit $\frac{1}{C_0} = 100$

Consignons les résultats dans le tableau suivant :

t(s)	0	180	240	300	360
[Ester] = x(mol/L)	0	$2{,}6.10^{-3}$	$3{,}17.10^{-3}$	$3{,}66.10^{-3}$	$4{,}11.10^{-3}$
$C = C_0 - x$	10.10^{-3}	$7{,}4.10^{-3}$	$6{,}83.10^{-3}$	$6{,}34.10^{-3}$	$5{,}89.10^{-3}$
$\frac{1}{C}$	10^2	135,13	146,41	157,72	169,77
$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	0	35,13	46,41	57,72	69,77
$\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$	Ind.	0,19	0,19	0 ,19	0,19

On constate que le rapport $\frac{\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}}{t}$ = Cste = 0,19. La réaction est d'ordre 2.

4-

- Calcul de la constante de la vitesse à 25°C.

$$k = \frac{\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}}{t} = 0,19$$

De façon générale si les rapports sont légèrement différents , il faut faire la moyenne des différentes valeurs .

$k = \frac{\sum k_i}{n}$ où n = nombre de valeurs de k (ici n =4 et $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 0,19$).

- Calcul du temps de demi –réaction :

$$t_{½} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{0,19\times10^{-2}} = 526,31s$$

NB : On peut aussi vérifier l'ordre de la réaction par une méthode graphique. En effet pour une réaction d'ordre 2 on a :

$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = kt$ **, alors** $\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}$ **est une fonction du 1er degré du temps t. Donc si la réaction est d'ordre 2 , la courbe représentative de** $\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = f(t)$ **serait une droite.**

On fait alors le même raisonnement que précédemment, mais dans le remplissage du tableau s'arrêter à la ligne $\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}$.

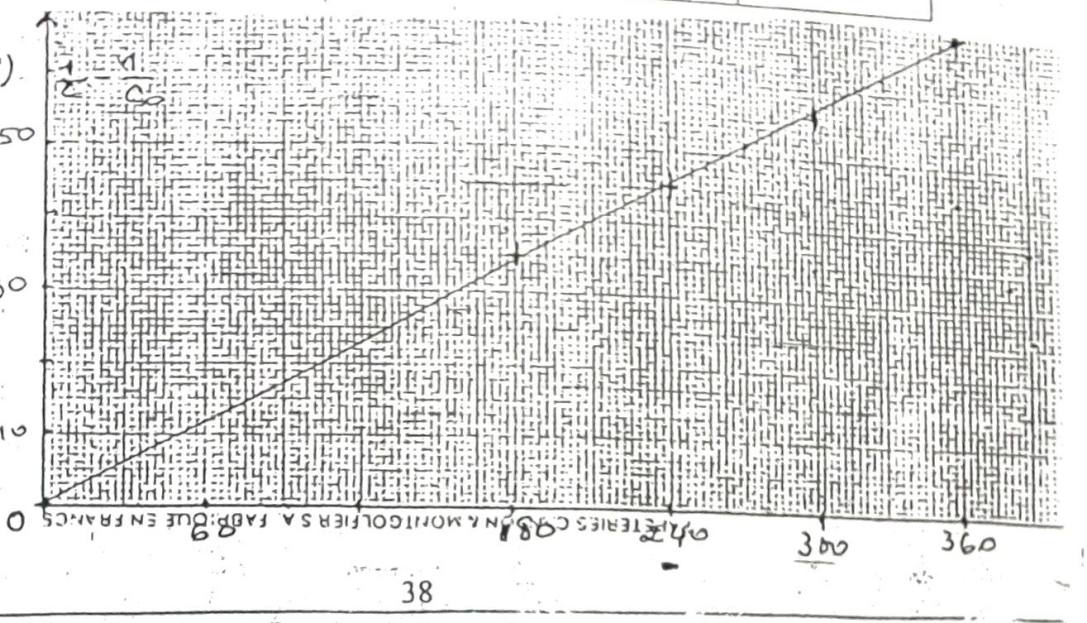
Tracer ensuite la courbe représentative de $\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}$ **en fonction du temps.**

t(s)	0	180	240	300	360
$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}$	0	35,13	46,41	57,72	69,77

Courbe $\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0} = f(t)$.

t (s)	0	180	240	300	360
$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	0	35,13	46,41	57,72	69,77

Courbe $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = f(t)$



On constate que la courbe représentative de $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = f(t)$ est une droite. La réaction est d'ordre 2.

- **Constante de la vitesse k : k est la pente de la courbe. Alors déterminons un triangle à partir de la courbe OAB par exemple :**

$$k = tg\alpha = \frac{AB}{OB} = \frac{57,72}{300} = 0,19$$

Exercice (19) :

1- Equation bilan de la réaction :

$$CH_3 - CH_2\,OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O$$

2-

- **Tout l'acide n'a pas réagit car les réactions d'estérification sont des réactions limitées.**
- **Calcul de la masse d'ester formé :** $m_{Ester} = n_{Ester} \times M_{Ester}$

$$n_{acide} = \frac{m_{acide}}{M_{acide}} = \frac{20}{60} = 0,33mol \quad ; \quad n_{Ester} = ?$$

	$CH_3 - CH_2 OH$	$+ CH_3 - COOH$	$\rightleftharpoons$	$CH_3 - COO - CH_2 - CH_3$	$+ H_2O$
				0	0
$t = 0$	$n_0 = 1$ mol	1 mol			
				x	x
Equilibre	1- x = 0,33	1 – x			

$n_{Ester} = x$; or $1 - x = 0,33$ d'où $x = 0,67$ mol $= n_{Ester}$

Conclusion: $m_{Ester} = n_{Ester} \times M_{Ester} = 0,67 \times 88 = 58,96g$

- **Calcul de la constante d'équilibre Kc relative aux concentrations:**

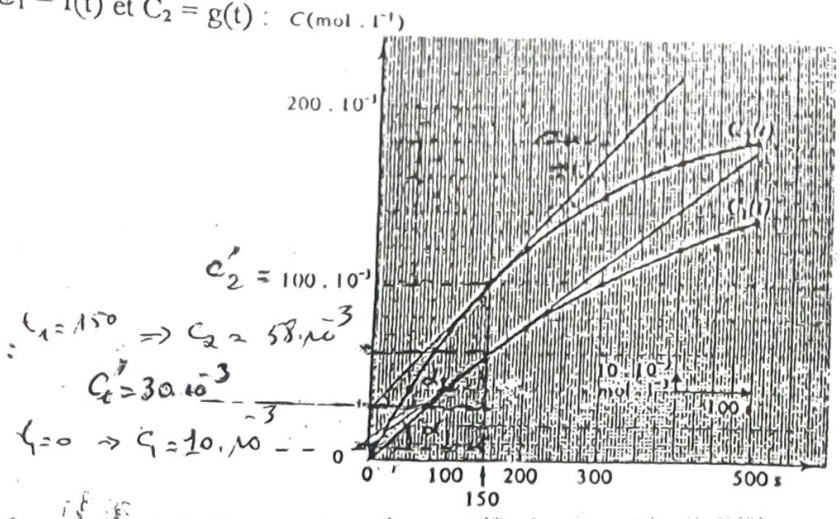
$$Kc = \frac{[Ester] \times [Eau]}{[Acide] \times [Alcool]}$$

AN: $$Kc = \frac{\frac{(0,67)}{V} \times \frac{(0,67)}{V}}{\frac{(0,33)}{V} \times \frac{(0,33)}{V}} = 4,12 \approx 4$$

3- Si on doublait le nombre de mol de l'acide, on constate que l'équilibre est déplacé

2- Traçage des courbes $C_1 = f(t)$; $C_2 = g(t)$: $C(mol.L^{-1})$

2) Courbes $C_1 = f(t)$ et $C_2 = g(t)$:



3- Calcul de la vitesse de formation de l'ester à l'instant t = 150 s. Elle représente la pente des tangentes aux différentes courbes à t = 150 s.

- **Pour le premier essai on a :** $V = tg\alpha_1 = \dfrac{(C_2 - C_1)}{t}$

AN : $C_2 = 58.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $C_1 = 10.10^{-3}$ mol.L^{-1} d'où $V = 3{,}2.10^{-4}$ mol.L^{-1}.s^{-1}

- **Pour le deuxième essai on a :** $V' = tg\alpha_2 = \dfrac{(C_2' - C_1')}{t}$

AN : $C_2' = 100.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $C_1' = 30.10^{-3}$ mol.L^{-1} d'où $V' = 4{,}66.10^{-4}$ mol.L^{-1}.s^{-1}

Conclusions :

- **Une plus grande quantité d'ions H_3O^+ (catalyseurs) augmente la vitesse de réaction à un instant donné.**
- **La pente de la tangente à la courbe décroît au cours du temps : la vitesse de formation de l'ester décroît donc pour tendre vers 0 (à l'équilibre).**

4- Pour une durée de réaction suffisamment longue on observerait les deux courbes tendre vers une même limite : l'état d'équilibre n'est pas modifié par l'utilisation d'un catalyseur. Celui –ci augmente tout simplement l vitesse de réaction.

Exercice (21) :

1- Equation – bilan de la réaction :

$$CH_3\,COOH + CH_3 - \underset{OH}{CH}- CH_3 \rightleftharpoons H_2O + CH_3 - COO - \underset{CH_3}{CH}$$

On a une réaction d'estérification.

2-

	Acide	+	Alcool	⇌	Ester	+	Eau
t =0	C_0		C_0		0		0
t ≠ 0	$C_0 - x$		$C_0 - x$		x		x

Si la réaction est d'ordre 2 , alors la loi de transformation serait :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **si et seulement si** $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$

k étant une constante, le rapport $\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ **serait constant si la réaction est d'ordre 2.**

$C = C_0 - x$ où x est la concentration de l'ester.

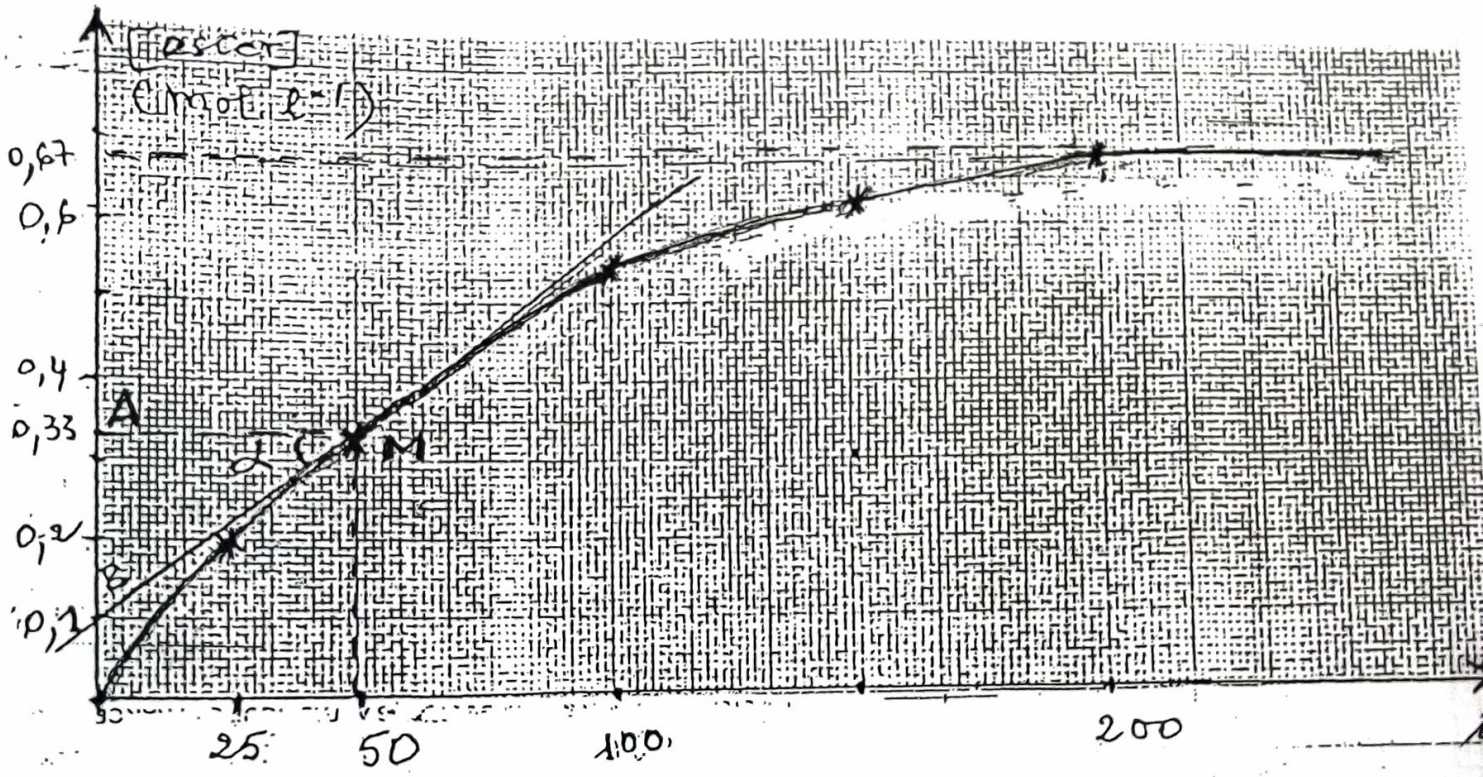
$C_0 = 1$ mol/L soit $\frac{1}{C_0} = 1$

Consignons les résultats dans le tableau suivant :

t(s)	0	25	50	100	150	200
$[Ester]$= x(mol/L)	0	0,20	0,33	0,55	0,60	0,67
$C = C_0 - x$	1	0,8	0,67	0,45	0,40	0,33
$\frac{1}{C}$	1	1,25	1,49	2,22	2,5	3,03
$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$	0	0,25	0,49	1,22	1,5	2,03
$\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$	Ind.	0,01	$0,0098 \approx 0,01$	0,01	0,01	0,01

On constate que le rapport $\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ = Cste = 0,01. La réaction est d'ordre global 2.

3- Courbe donnant les variations de la concentration de l'ester en fonction du temps.



4- Calcul de la vitesse moyenne de la réaction entre 100 h et 150 h

t_1 = 100 h ----- n_1 = 0,55 mol et pour t_2 = 150 h ------ n_2 = 0,66 mol

$$V_{moy} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{0,60 - 0,55}{150 - 100} = 10^{-3}\, mol.h^{-1}$$

5-Calcul de la vitesse à t = 50 h :

projeter t = 50 h sur la courbe parallèlement à l'axe des ordonnées. On obtient un point d'intersection M.

Tracer la tangente en M à la courbe.

Délimiter à partir de cette tangente un triangle MAB. On a alors :

$$v = tg\alpha = \frac{AB}{AM} = \frac{0,33 - 0,1}{50} = 4,6.10^{-3}\, mol.L^{-1}h^{-1}$$

6- La limite de la réaction est le nombre maximum de moles d'ester obtenu. Sa valeur

approchée est 0,67 mol(voir courbe).

Exercice (22) :

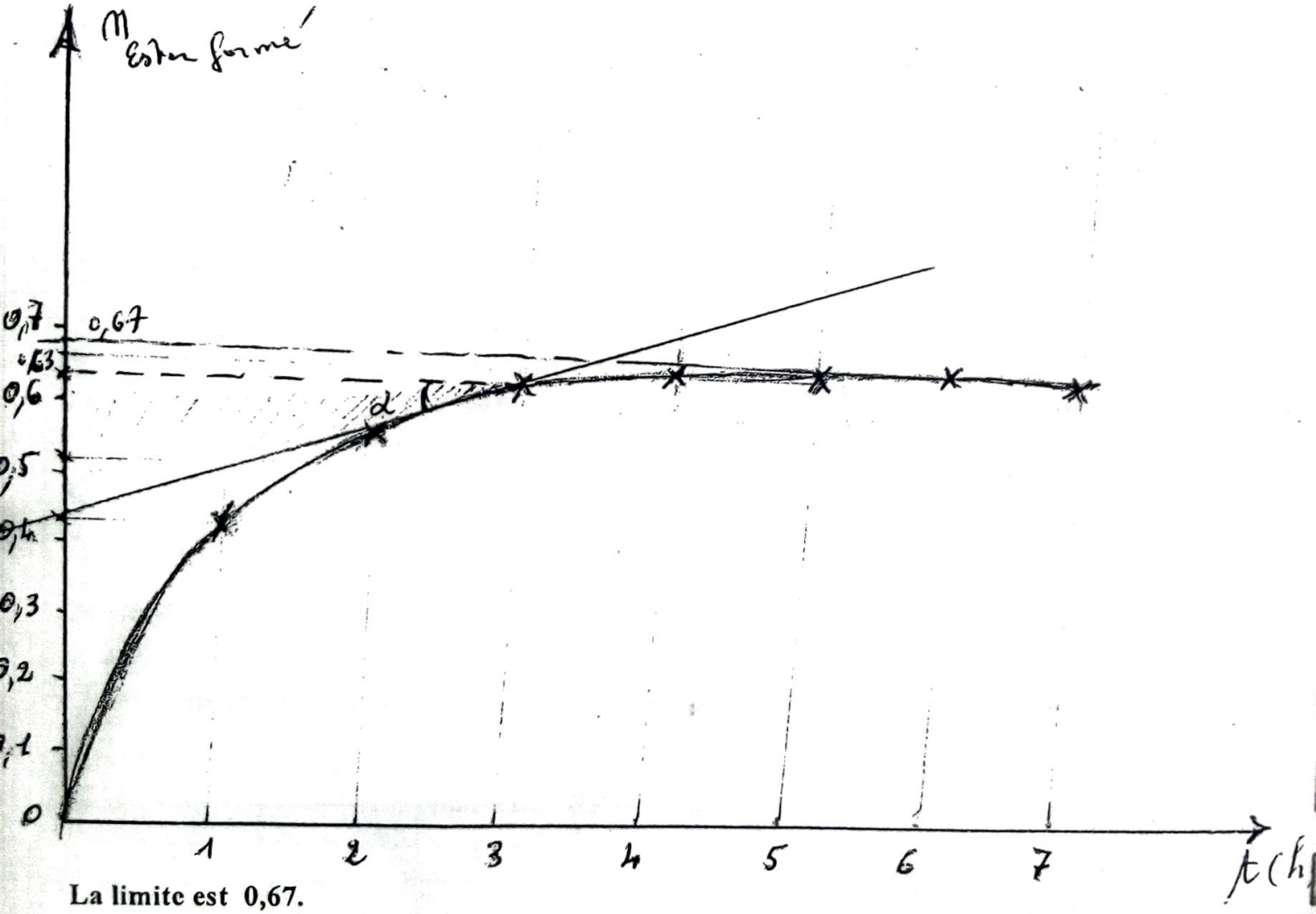
1- Equation de la réaction :

$CH_3 - COOH + R - OH \rightleftharpoons CH_3 - COO - R + H_2O$

2- Courbe d'estérification :

t(h)	1	2	3	4	5	6	7
$n_{acide\text{-}restant}$	0,57	0,42	0,37	0,34	0,335	0,33	0,33
$N_{Ester}=n_{acide\text{-}disp}$	0,43	0,52	0,63	0,66	0,665	0,67	0,67

Graphe:



La limite est 0,67.

3- Calcul de la vitesse de formation de l'ester à t = 3h:

$$v = tg\alpha = \frac{0,63 - 0,4}{3} = 7,66.10^{-2}\, mol.h^{-1}$$

On pourrait augmenter cette viteese en faisant la réaction dans un milieu acide H_3O^+ ou basique OH^- .

4-

a) Formule brute de l'ester : $C_xH_yO_2$

- $\%C = \dfrac{300 \times m_{CO_2}}{11 \times m_{ester}} = \dfrac{300 \times 1,1}{11 \times 0,51} = 58,82$
- $\%H = \dfrac{100 \times m_{H_2O}}{11 \times m_{ester}} = \dfrac{100 \times 0,45}{9 \times 0,51} = 9,80$
- **$\%O = 100 - (\%C + \%H) = 100 - (58,82 + 9,80) = 31,38$**
- **Loi des proportions définies ;**

$\dfrac{12x}{\%C} = \dfrac{y}{\%H} = \dfrac{16 \times 2}{\%O}$ **si et seulement si $x = 5$; $y \approx 10$**

- **D'où la formule brute : $C_5H_{10}O_2$**
- **Formule développé : CH_3- COO – C_3H_7**

b) Formule de l'alcool :

CH_3- COO – C_3H_7 = CH_3 –COO-R ;donc l'alcool a comme formule C_3H_7-OH

Exercice (23) :

1- Equation bilan de la réaction :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Acide acétique **Ethanol**

2- La composition du mélange :

	Ester	+ Eau	⇌	Acide	+	Alcool
à t =0	1,5	1,5		0		0
à l'équilbre	1,5 –x	1,5 - x		x = 0,4		x

- $n_{acide} = n_{alcool} = x = 0,4$ mol
- $n_{ester} = n_{eau} = 1,5 - x = 1,5 - 0,4 = 1,1$ mol

3-

- $n_1 = 1,49$ mol à $t_1 = 1s$
- $n_2 = 1,20$ mol à $t_2 = 10$ s
- La vitesse moyenne de la réaction :

$$V_{moy} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1} = -\frac{(1,20 - 1,49)}{10 - 1} = 0,032 mol.s^{-1}$$

Exercice (24) :

1- Equation bilan de la réaction :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2OH + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_2OH + H_2O$$

Propan-ol 1 — Ethanoate de propyle — Eau

2-

a) Calcul de la vitesse moyenne de disparition de l'acide :

$$V_m = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1}$$

AN : $n_0 = 0,5$ mol

* $n_1 = 0,210$ mol à $t_1 = 2$ h

* $n_2 = 0,168$ mol à $t_2 = 5$

} $V_m = 0,014$ mol

b)	Acide +	Alcool	$\rightleftharpoons$	Ester	+	Eau
à t =0	0,5 mol	0,5 mol		0		0
à l'équilbre	0,5 –x = 0,167	0,5 - x		x		x

$n_{acide} = 0,5 - x = 0,167$ soit $x = 0,33$

$n_{acide} = n_{alcool} = 0,167$

$n_{ester} = n_{eau} = x = 0,33$

c) Calcul de la constante k_c

$$k_C = \frac{[Ester]\times[Eau]}{[Acide]\times[Alcool]} = \frac{(\frac{0,33}{V})^2}{(\frac{0,167}{V})^2} = 3,97 \approx 4$$

Exercice (25) :

1- Le temps de demi –réaction étant indépendant de la concentration initiale , on a donc une réaction d'ordre 1.

2- $\alpha = 80\%$ **, appelé coefficient (ou taux ou encore degré de dissociation.**

$$\alpha = 80\% = \frac{80}{100} = 0,8$$

La loi transformation pour une réaction d'ordre 1 est donné par la relation :

$Log\frac{C_0}{C} = kt$ **ou** C_0 **= concentration initiale ;** C **= concentration à la date t et k = constante de vitesse.**

$t = \frac{Log\frac{C_0}{C}}{k}$ **avec** $C = C_0 - x$ **et** $\alpha = \frac{x}{C_0}$ **ssi** $x = \alpha \times C_0$ **d'où** $C = C_0 (1 - \alpha)$

et $t = \frac{Log\frac{C_0}{C_0(1-\alpha)}}{k} = \frac{Log\frac{1}{(1-\alpha)}}{k}$

La constante de vitesse :

$t_{1/2} = \frac{Log2}{k} = \frac{0,69}{k}$ si et seulement si $k = \frac{0,69}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{100} = 69.10^{-4}$

D'où $t = \frac{Log\frac{1}{1-0,8}}{69.10^{-4}} = 233,18\ s$

Exercice (26) :

1-

- Equation bilan de cet équilibre chimique réversible :

$$H_2O_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H_2O + 1/2\ O_2$$

- L'ion Fe^{3+} est un catalyseur ; il augmente donc simultanément la réaction (1) et la réaction (2). L'état d'équilibre final , inchangé est atteint plus rapidement.

2-

- La quantité initiale d'eau oxygénée est :

$$n^0_{H_2O_2} = CV = 6.10^{-2} \times 10.10^{-3} = 6.10^{-4}\ mol = 60.10^{-5}\ mol$$

En remarquant qu'il se forme une demi- mole d'oxygène quand disparaît une mole d'eau oxygénée, on peut écrire :

$n_{O_2} = \frac{1}{2}(n^0_{H_2O_2} - n_{H_2O_2})$ avec n_{O2} et n_{H2O2} sont des nombres de moles à l'instant t

$n_{O_2} = \frac{1}{2}(60.10^{-5} - n_{H_2O_2})$

On peut compléter le tableau :

t(mn)	5	10	15	20	30
$n_{O2\,(mol)}$	$6,5.10^{-5}$	$11,4.10^{-5}$	$15,2.10^{-5}$	$18,4.10^{-5}$	$21,9.10^{-5}$

3-

La vitesse moyenne de formation de l'oxygène dans l'intervalle (t_1 - t_2) vaut :

$$v = \frac{n_{O_2}(t_2) - n_{O_2}(1)}{t_2 - t_1} = \frac{15,2.10^{-5} - 11,4.10^{-5}}{15-10} = 7,6.10^{-6}\ mol.mn^{-1}$$

Exercice (27) :

1- Calcul de la concentration initiale en acide dans chaque tube :

Le nombre de mole de base versé est égal au nombre de mole d'acide contenu dans le volume $V_0 = 5\ cm^3$

$$C_B V_B = [R'COOH]_0 \times V_0 \quad \text{d'où} \quad [R'COOH]_0 = \frac{C_B V_B}{V_0} = \frac{2 \times 16,8}{5} = 6,72 mol.L^{-1}$$

2- La réaction qui a lieu est une réaction d'estérification :

$$ROH + R'COOH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} R'COOR + H_2O$$

Ester

- La conservation de la matière pour le groupement R' que l'on retrouve dans l'àcide et dans l'ester :

$$[R'COOH] + [R'COOR] = [R'COOH]_0 \quad \textbf{d'où}$$

$$[R'COOR] = [R'COOH]_0 - [R'COOH] = [E]_t \quad \textbf{Or} \quad [R'COOH] = \frac{C_B V_B}{V_0}$$

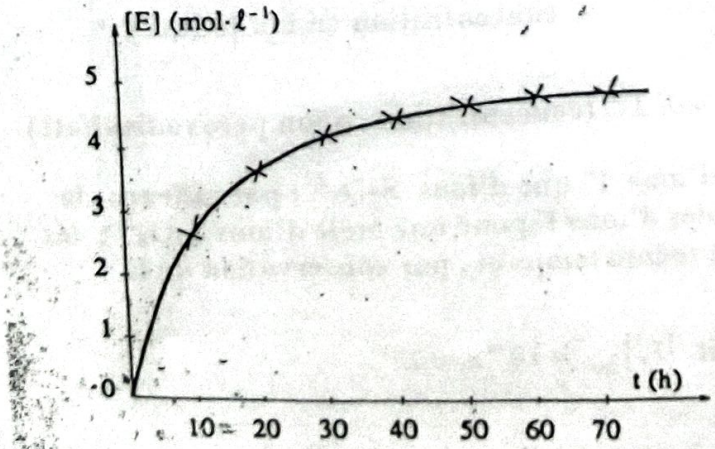
Exple : t = 10h on a $[R'COOH] = \frac{2 \times 10,2}{5} = 4,08 mol.L^{-1}$

Donc $[E]_{10} = 6,72 - 4,08 = 2,64 mol.L^{-1}$

On procède de même pour chaque valeur de t

t(h)	10	20	30	40	50	60	70
$[E]_t (mol.L^{-1})$	2,64	3,52	4,00	4,24	4,40	4,48	4,48

Courbe de $[E]_t$ = f (t)



3- Au-delà de t = 60mn , le système n'évolue plus, bien que les produits de départ n'aient pas tous été consommés, les concentrations valent :

$[ROH] = [R'COOH] = \frac{2 \times 5,6}{5} = 2,24 mol.L^{-1}$

$[E] = [H_2O] = 6,72 - 2,24 = 4,48 mol.L^{-1}$

Les deux équations (1) et (2) continuent avec des vitesses égales, ce qui ne modifie plus la composition du mélange : on peut dire qu'il y a équilibre dynamique. Les vitesses des deux réactions d'estérification et d'hydrolyse sont égales.

4-

- Pour augmenter la vitesse de la réaction , deux possibilités sont envisageables :
  - utiliser un catalyseur approprié , ici des ions H_3O^+ ;
  - augmenter la température.

- Pour modifier la composition du mélange à l'équilibre (2 fois p^lus d'ester et d'eau que d'alcool et d'acide) il faut faire disparaître l'un des corps intervenant dans l'équation chimique ; on peut proposer deux solutions :

  - faire disparaître H_2O par l'emploi d'un déshydratant, la réaction d'estérification sera déplacé et il restera moins d'alcool et d'acide ;
  - faire disparaître RCOOH par réaction avec une base forte ; la réaction (2) peut alors devenir totale vers la gauche : c'est une saponification.

Exercice (28) :

1- Pour éviter que la réaction continue dans la fraction que l'on prélève à fin de dosage, il faut stopper la réaction. Une bonne méthode consiste effectivement à refroidir suffisamment l'échantillon pour bloquer la cinétique en y ajoutant de l'eau glacée.

La dilution ne change pas les résultats du dosage.

2- Après mélange , le volume total vaut 1 Litre

- $[I^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,4 \times 0,5}{1} = 2.10^{-1} mol.L^{-1}$ (concentration en ion Iodure)
- $[S_2O_8^{2-}] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,2 \times 0,5}{1} = 10^{-1} mol.L^{-1}$ (concentration en ion peroxodisulfate)
- Initialement , il y a deux fois plus d'ions I^- que d'ions $S_2O_8^{2-}$; par ailleurs , la réaction chimique consomme 2 moles d'ions I^- pour une mole d'ions $S_2O_8^{2-}$; les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$ vont disparaître en même temps et , par conservation de la matière, on aura :

$[I_2]_{final} = \frac{1}{2}[I^-]_{initial} = [S_2O_8^{2-}]_{Initial}$ soit $[I_2]_{final} = 10^{-1} mol.L^{-1}$

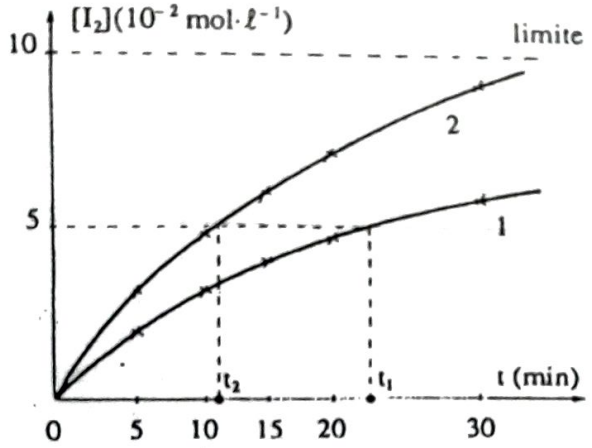
On aura donc :

- $V_1(t = 15mn) = \dfrac{[I_2]_{20} - [I_2]_{10}}{(20-10) \times 60} = \dfrac{(4,6-3,0).10^{-2}}{600} = 2,7.10^{-5}\, mol.L^{-}.s^{-1}$

- $V_{21}(t = 15mn) = \dfrac{(7,3-4,7).10^{-2}}{(20-10) \times 60} = 4,3.10^{-5}\, mol.L^{-}.s^{-1}$

3-

- **Courbe** $[I_2] = f(t)$



- **Les deux courbes ont le même point de départ :** $[I_2] = 0$ **avant que la réaction ne commence. On a tracé la limite :**

$$[I_2]_{final} = 10.10^{-1} mol.L^{-1}$$

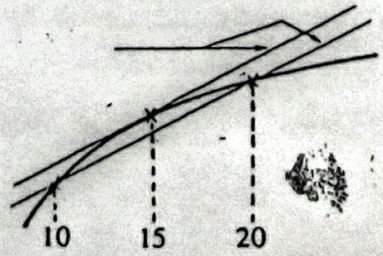
La demi réaction correspond à une quantité d'iode formé égale à la moitié de la valeur limite , la construction graphique donne : $t_1 = 24$ **mn et** $t_2 = 11$ **mn**

Le temps de demi réaction a été diminué par la présence de sulfate de fer (II) ; ce corps est donc un catalyseur : les ions Fe^{2+} **qu'il contient ont augmenté la vitesse de la réaction et par conséquent raccourci la durée nécessaire pour observer une évolution donnée .**

4- Au vu des courbes , on peut estimer que le coefficient directeur de la tangente à t = 15 mn est sensiblement égal au coefficient directeur de la droite qui joint les points t = 10 mn et t = 20 mn

Droites

Les deux droites sont parallèles



REACTIONS

DE

SAPONIFICATION

Exercice :(29)

On obtient une solution S en mélangeant à volumes égaux, des solutions aqueuses d'éthanoate de méthyle ($CH_3COO\text{-}CH_3$) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de même concentration, 2.10^{-2} mol/L à l'instant t = 0 pris comme origine des dates. La réaction de saponification se fait suivant le schéma :

$$CH_3\text{-}COO\,CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

Par dosages successifs, on détermine la concentration des ions hydroxydes à l'instant t .

t(mn)	3	5	7	10	15	21	25
$[OH^-].10^{-3}$ mol/L	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
$[CH_3COO^-].10^{-3}$ mol/L							

1°)

a) Recopie et complète le tableau

b) Représente graphiquement les variations de la concentration de l'ion éthanoate en fonction du temps.
Echelle : en l'abscisse 1cm pour 2mn
Ordonnée : 1 cm pour $0,5.10^{-3}$ mol/L

2°)

a) Définis la vitesse moyenne de formation de l'ion éthanoate entre les instants t_1 et t_2 .

b) AN : t_1 =5 mn ; t_2 = 25 mn

3°)

a) Définis la vitesse instantanée de formation de l'ion éthanoate.

b) Calcule cette vitesse à t_1 = 5mn.

Exercice :(30)

Soit la réaction de saponification :

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH$$

On désigne par a_0 la concentration initiale de l'ester et par b_0 celle de la soude. Les résultats expérimentaux montrent que lorsque la concentration initiale de la soude est doublée , la vitesse de réaction se trouve aussi multipliée par deux. De même lorsqu'on double la concentration initiale de l'ester, la vitesse de réaction est aussi doublée.

1- Déterminer les ordres partiels α et β ainsi que l'ordre global de la réaction.

2- Donner l'expression de la loi de vitesse correspondant à la réaction.

3- A l'instant t = 200 mn , les 2/5 de la concentration initiale de l'ester ont disparu.
Calculer la valeur de la constante de vitesse.

4- Déterminer le temps de demi-réaction après l'avoir défini.

5- Au bout de combien de temps les 80% de l'ester auront – ils disparu ?

On donne $a_0 = b_0 = 1$ mol / L.

Exercice : (31)

On étudie la réaction de saponification de l'éthanoate de méthyle par la soude.

1°) Ecrire l'équation – bilan de la réaction

2°) Déterminer la loi de transformation de cette réaction sachant qu'elle est d'ordre 2.

3°) A l'instant initial les concentrations étaient 10^{-2} mol/L et on constate qu'au bout de 40 mn, 50% de l'ester sont saponifiés. En déduire la constante de vitesse.

4°) Sans calcul dire quel est le temps de demi – réaction. Vérifiez votre réponse par calcul.

5°) Quel devient ce temps de demi – réaction si l'on doublait les concentrations initiales.

Exercice (32)

A l'instant initial on mélange 1 L de solution d'éthanoate d'éthyle à 10^{-2} mol.L^{-1} avec 1L de solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-2} mo.L^{-1} .

1- Donner l'équation bilan de la réaction qui a lieu.

2- Par dosage de prélèvements, on détermine la concentration en ions hydroxydes au cours du temps.

t(mn)	2	4	6	8	10	12
[OH^-] .10^{-4} mol.L^{-1}	37	27	19	15	12,5	11

Calculer la concentration en alcool formé pour chacune des valeurs de t du tableau précédent et la représenter sur un graphe.

3- Calculer la vitesse instantanée de formation de l'alcool (en mol.L^{-1}) aux temps t_1 =5mn et t_2 = 9 mn. D'où provient la variation de cette au cours du temps ?

Exercice : (33)

Soit la réaction de saponification :

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

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

1°) Calculer :

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

b) La vitesse de la réaction au temps t = 5 mn.

2°) Déterminer la composition du mélange 10mn après le début de l'expérience.

Exercice : (34)

Dans toutes les questions on exprimera le temps en mn.
1°) Ecrire l'équation – bilan de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude ;
2°) On part d'un mélange équimolaire à 0,01 mol/1 d'ester et de soude. Au bout de 10mn 20% de l'ester disparaît.
Sachant que la réaction est d'ordre 2 :
a) Calculer la constante de vitesse (on précisera l'unité).
b) Trouver l'expression x = f (t) de la concentration x de l'alcool en fonction du temps.
c) Evaluer la vitesse de formation de l'alcool à l'instant t = 40mn.

Exercice : (35)

On considère la saponification de l'acétate de méthyle.
1°) Ecrire l'équation – bilan de la réaction et nommer les produits obtenus.
2°) On part d'une solution contenant 0,01 mol/1 d'acétate de méthyle ;
a) Au bout de 40mn ; 50% de l'acétate sont saponifiées. La réaction est d'ordre2.
En déduire la constante de vitesse k. On établira la loi de transformation de la réaction.
b) Combien de temps a-t-il fallu pour que 1/100 de l'ester soit saponifié ?
c) Combien de temps faudra-t-il pour qu'il ne reste plus que 1/100 de l'ester initial non décomposé ?

EXERCICE : (36)

A) On étudie la réaction de saponification de l'éthanoate de méthyle par la soude.

$$CH_3COOCH_3 + N_aOH \longrightarrow CH_3OON_a + CH_3OH$$

1- déterminer la loi de transformation de cette réaction sachant qu'elle est d'ordre 2
2- A l'instant initial les concentrations étaient 10^{-2} mol/L et on constate qu'au bout de 40mn 50% de l'ester sont saponifiés. En déduire la constante de vitesse
3- Sans calcul dire quel est le temps de demi réaction. Vérifiez votre réponse par calcul.
4- Que devient ce temps de demi réaction si l'on doublait les concentrations initiales

Exercice (37)

La vitesse initiale de décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2) à 40°c est $1,14.10^{-5}$ mol. $l^{-1}.s^{-1}$. Sachant que la réaction est du premier ordre et la concentration est de 0. 156 mol.1
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 à cet instant la vitesse de la réaction.

Exercice : (38)

La décomposition du pentoxyde d'azote (N_2O_5) dans le tétrachlorure de carbone est une réaction du premier ordre. On fait les mesures suivantes :

E (s)	0	4450
$[N_2O_5]$ (mol.1^{-1})	1,5. 10^{-2}	1,10. 10^{-2}

1°) Calculer la constante de vitesse.
2°) Calculer le temps de demi – réaction.
3°) Quel serait le temps de demi – réaction si l'on doublait la concentration initiale.
4°) Déterminer la date à la quelle laquelle la concentration devient 1,47. 10^{-2} mol/1.

Exercice: 39)

La décomposition de l'oxyde de méthyle :
$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$
est une réaction du premier ordre. La constante de vitesse est k=4,5.10^{-4} s^{-1} à 500°c. La pression initiale est Po = 310mm Hg.
a) Calculer la pression à t = 400s
b) Calculer le temps de demi- réaction.

Exercice : (40)

$$A + B \rightarrow C + D$$

est une réaction du second ordre (1er ordre par rapport à A et 1er ordre par rapport à B). Pour des concentrations initiales de 10^{-1} mol/1 en A et B. On remarque que 1/5 des produits initiaux ont disparu en 30s.

a) Calculer la constante de vitesse.
b) Calculer le temps de demi- réaction.
c) Quel serait le temps de demi –réaction si les concentrations initiales étaient divisées par 10.

Exercice : (41)

On étudie la décomposition du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H_2O_2) dans un ballon maintenue à température constante. L'eau oxygénée se décompose en eau et oxygène suivant l'équation –bilan $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$
A la date t = 0, la solution contient 0,01 mol d'eau oxygénée et occupe un volume de 1ℓ.
Le volume d'oxygène obtenue et mesuré à pression constante a donné les résultats suivants :

t (mn)	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 vaut 24 ℓ
1°) a) tracer la courbe H_2O_2 restant = f (t)
Echelles : 1cm pour 1mn
2cm pour 10^{-3} mol/ℓ

b) Quelle est la vitesse de disparition de H_2O_2 à la date =18mn, l'exprimer en $mol^{-1}.mm^{-1}$.

c) Trouver la vitesse de disparition en mol. 1^{-1}. mn^{-1} entre les instants $t_1 = 10mn$ et $t_2 = 45mn$.

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

Exercice : (42)

On traite un morceau de carbonate de calcium $CaCO_3$ par 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1mol.L^{-1}$. Il se forme du dioxyde de carbone. On donne le graphe de la concentration volumique du chlorure de calcium formé en fonction du temps.

1- Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu dans cette manipulation.

2- Déterminer la vitesse moyenne de formation du chlorure de calcium entre les instants $t_1 = 20s$ et $t_2 = 80$ s.

3- Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation du chlorure de calcium à l'instant $t_1 = 20s$.

4 – Au temps $t_2 = 80$ s , déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qui n'a pas réagi.

Exercice : (43)

On mélange des solutions de peroxodisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ et d'iodure de potassium KI de telle sorte que les concentrations volumique de $S_2O_8^{2-}$ et I^- soient respectivement 10^{-2} mol.1^{-1} et 2.10^{-2} mol. 1^{-1} à la date $t = 0$ du début de la réaction.

Aux dates t, on dose le diiode formé et on calcule sa concentration volumique $[I_2]$ Ce qui permet d'établir le tableau suivant :

t (mn)	0	2	4	6	8	10	12	15	48	22
$[I_2]$ (mmol. 1^{-1})	0	2,4	4,2	5,7	6,8	7,6	8,1	8,6	9,1	9,5

1°) Tracer le graphique représentant I_2 en fonction de la durée de la réaction.

Echelles : 1cm pour 2mn
1cm pour 2mmol. 1^{-1}

Sachant que l'équation – bilan est :

$S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \rightarrow 2\,SO_4^{2-}$

Porter sur le graphique la valeur limite que peut atteindre I_2.

2°) A quelle date trouve-t-on dans le mélange étudié la moitié du diiode susceptible de se former ? Quelle est alors la composition de la solution ?

3°) Déterminer graphiquement la vitesse volumique initiale de formation du diiode. Déterminer cette vitesse à l'instant $t = 10mn$. Comparer les deux vitesses et conclure.

4°) Quelle est la vitesse volumique initiale de disparition des ions iodures

SOLUTIONS

Exercice : (29)

1- $CH_3\text{-}COO\,CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$

a) Complétons le tableau :

La concentration des ions acétates CH_3COO^- formés est égale à la concentration des hydroxydes OH^- disparus.

Cherchons à déterminer la concentration des ions OH^- disparus.

$$[OH^-]_{disparu} = [OH^-]_{i-t=0} - [OH^-]_t = [CH_3COO^-]$$

$$(n_{i-OH^-})_{mélange} = (n_{i-OH^-})_{solution-soude}$$

$$[OH^-]_{i-mélange} \times V_{mélange} = [OH^-]_{i-solut} \times V_{solution-soude}$$

$$[OH^-]_{i-mélange} = \frac{[OH^-]_{i-solut-soude} \times V_{solut-soude}}{V_{mélange}} = \frac{2.10^{-2} \times V_{OH^-}}{2 \times V_{OH^-}} = 10^{-2}\, mol.L^{-1}$$ **avec**

$$V_{OH^-} = V_{ion\text{-}acétate}$$

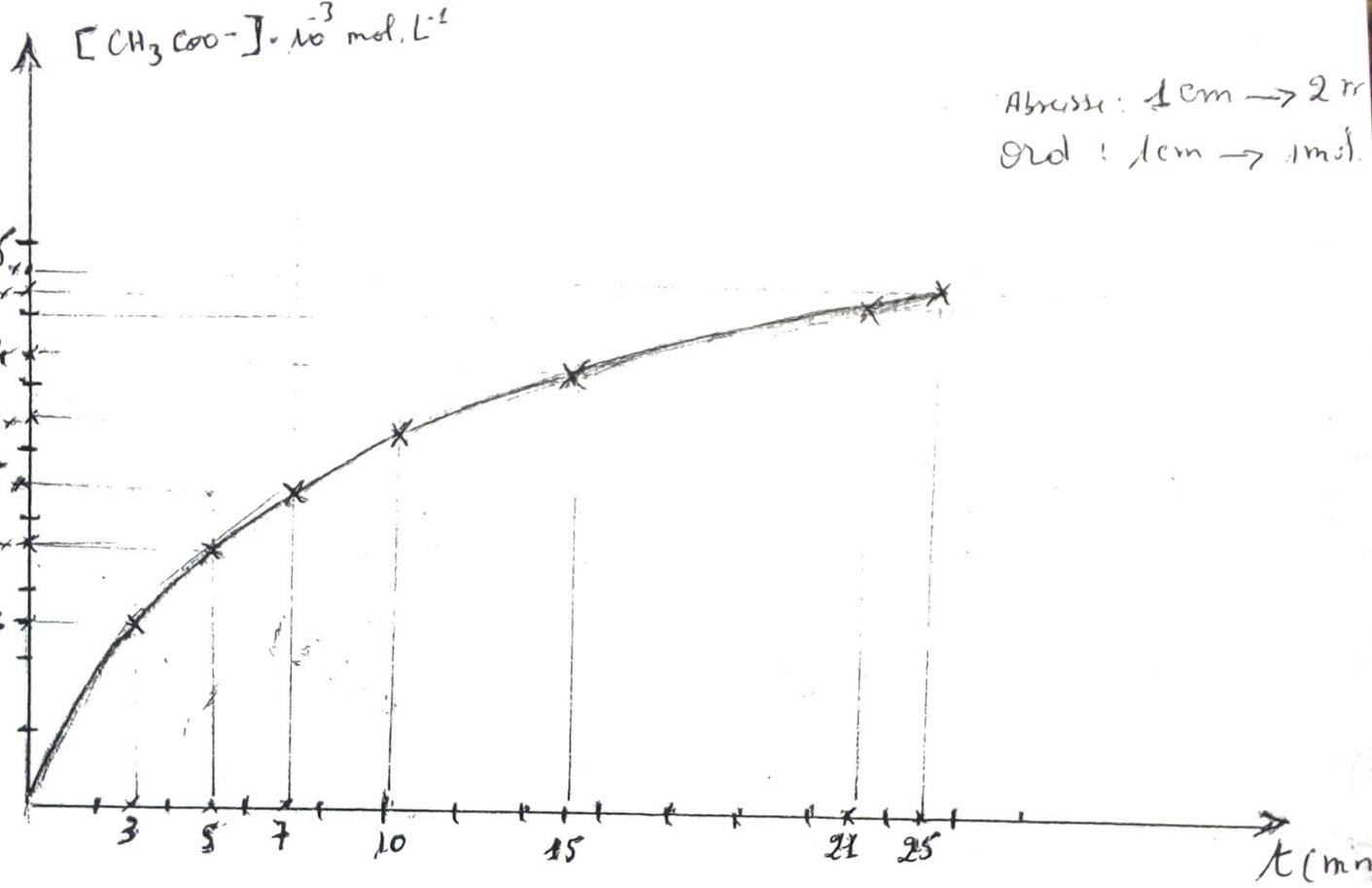
A t = 3mn on a :

$$[OH^-]_{disparu} = [OH^-]_{i-t=0} - [OH^-]_t = [CH_3COO^-] = 10^{-2} - 7{,}4.10^{-3} = 2{,}6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

Alors on peut procéder aux autres calculs :

t(mn)	3	5	7	10	15	21	25
$[OH^-].10^{-3}$ mol/L	7,4	6,3	5,5	4,6	3,6	2,8	2,5
$[CH_3COO^-].10^{-3}$ mol/L	2,6	3,7	4,5	5,4	6,4	7,2	7,5

b) **Courbe de $[CH_3COO^-] = f(t)$**



2-

a) **Calcul de la vitesse moyenne de formation de l'ion éthanoate entre les instants t_1=5 mn et t_2 = 25 mn.**

$$V_{moy} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

b) AN : $V_{moy} = \frac{7,5 - 3,7}{25 - 5} = 0,19 mol.L^{-1}mn^{-1}$

3-

a) **Calcul de la vitesse instantanée de formation de l'ion éthanoate à t = 5mn**

$$V_i = \frac{dC}{dt} = tg\alpha$$

b) AN : $V_{inst} = tg\alpha = \frac{AM}{MB} = \frac{7 - 1,3}{12 - 0} = 0,47 mol.L^{-1}.mn^{-1}$

Exercice : (30)

Equation de la réaction :

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH$$

1- Déterminons les ordres partiels et l'ordre global de la réaction :

Soient a_0 la concentration de l'ester et b_0 celle de la soude.

- La vitesse de la réaction initiale est $V_0 = k(a_0)^{\alpha}(b_0)^{\beta}$ (1)
- Si $b = 2\,b_0$, alors $V_0' = k(a_0)^{\alpha}(2b_0)^{\beta} = 2V_0$ (2)
- Si $a = 2\,a_0$ alors $V_0' = k(2a_0)^{\alpha}(b_0)^{\beta} = 2V_0$ (3)
- Faisons le rapport $\frac{1}{3}$; on aura : $2^{\alpha} = 2$ soit $\alpha = 1$
- De même faisons le rapport $\frac{1}{2}$, on aura : $2^{\beta} = 2$ soit $\beta = 1$
- Les ordres partiels α et β sont respectivement égaux à l'unité soit $\alpha = \beta = 1$
- et l'ordre global de la réaction est $P = \alpha + \beta = 1+1 = 2$

2- L'expression de la loi de vitesse correspondant à la réaction : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$

3- Calculons la constante de vitesse de la réaction :

Si $\frac{2}{5}$ de la concentration initiale ont disparu , il reste alors $\frac{3}{5}$ de C_0

Alors $C = \frac{3}{5} C_0$ et la loi de vitesse devient :

$$\frac{1}{\frac{3}{5}C_0} - \frac{1}{C_0} = kt \quad \text{soit} \quad k = \frac{1}{t} \times \frac{2}{3C_0} = \frac{1}{200} \times \frac{2}{3} = \frac{1}{300} \approx 33.10^{-4}\, molLmn^{-1}$$

4- Le temps de demi – réaction est : $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{10^{-4}}{33} \approx 303mn$

temps au bout duquel 80% de l'ester ont disparu :

$C = \frac{20}{100} C_0$ et la loi de vitesse s'écrit : $\frac{1}{\frac{20}{100}C_0} - \frac{1}{C_0} = kt$ soit $kt = \frac{4}{C_0}$

D'où $t = \frac{4}{kC_0} = \frac{4}{33.10^{-4}} = 1212,12mn$

Exercice : (31)

1- Equation bilan de la réaction

$CH_3\text{-}COO\,CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3\,COONa + CH_3\,OH$

Ethanoate de sodium methanol

2- Détermination de la loi de transformation de cette réaction sachant qu'elle est d'ordre 2:

$CH_3\text{-}COO\,CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3\,COONa + CH_3\,OH$

C_0 C_0 0 0

3- Calcul de la constante de vitesse :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ ssi $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ avec $C = C_0(1-\alpha) = 10^{-2}(1-0,5) = 5.10^{-3}$ mol /L

D'où $k = \frac{\frac{1}{5.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}}{40} = 2,51 mol^{-1} mn^{-1}$

4-

- **Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale disparaît.**
  Donc $t_{1/2} = 40$ mn car la moitié de l'ester (50%) disparaît au bout de 40 mn.
- **Vérifions par calcul :**

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{2,5.10^{-2}} = 40mn$$

b): Si on doublait les concentrations initiales , le temps de demi- réaction devient :

$$t'_{1/2} = \frac{1}{kC'_0} = \frac{1}{k \times 2C_0} = \frac{1}{2}\frac{1}{kC_0} = \frac{1}{2}t_{1/2} = \frac{t_{1/2}}{2}$$

AN : $t'_{1/2} = 20$ mn

Remarque : le temps de demi –réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale pour une réaction d'ordre 2 , alors la concentration initiale étant multipliée par 2 , le temps de demi-réaction est au contraire divisé par 2.

Exercice : (32)

1-Réaction de saponification dont l'équation bilan se présente comme suit :

$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow CH_3\text{-}COONa + C_2H_5OH$

2-

- **C'est une réaction totale : Ester $+ OH^-$ $\longrightarrow$ Ion carboxylate + Alcool**

D'après l'équation qui précède , il se forme autant de mole d'alcool qu'il disparaîsse de mole d'ions OH^- ; on a donc entre les instants 0 et t :

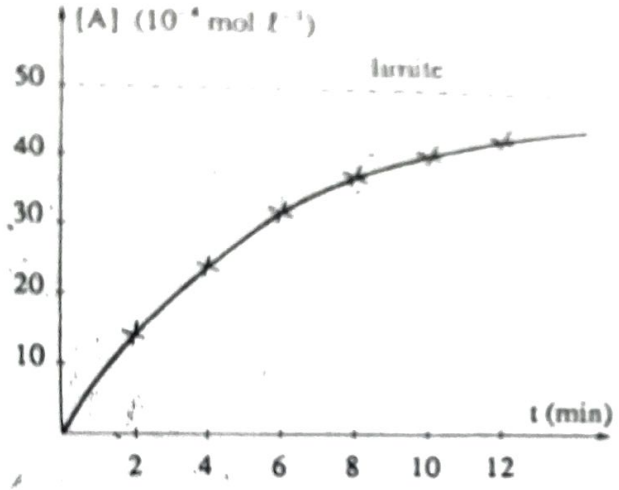
$[A]_t - [A]_0 = [OH^-]_0 - [OH^-]_t$, **or** $[A]_0 = 0$ **à** $t = 0$ **et :**

$$[OH^-]_0 = \frac{n_{OH^-}}{V_{mélange}} = \frac{C_B \times V_B}{V_{Estur} + V_B} = \frac{10^{-2} \times 1}{1+1} = 5.10^{-3} \text{ mol /L}$$

Il en résulte donc que : $[A] = 50\,10^{-4} - [OH^-]$

t(mn)	0	2	4	6	8	10	12
$[A]\times 10^{-4}\ mol/L$	0	13	23	31	35	37,5	39

Représentation graphique de $[A] = f(t)$



3- Calcul de la vitesse instantanée de formation de l'alcool aux temps $t_1 = 5$ mn et $t_2 = 9$ mn :

La vitesse instantanée à une date t donnée est pratiquement égale à la vitesse moyenne sur un intervalle de temps dont t est le milieu : $V_i = \frac{V_m}{2}$ Ainsi au temps :

- **$t_1 = 5$ mn on a :** $V_1 = \frac{V_6 - V_4}{2} = \frac{(31-23).10^{-4}}{2} = 4.10^{-4}\ mol.L^{-1}mn^{-1}$

- **$t_2 = 9$ mn , on a :** $V_2 = \frac{V_{10} - V_8}{2} = \frac{(37,5-35).10^{-4}}{2} = 1,25.10^{-4}\ mol.L^{-1}mn^{-1}$

- **Conclusion : entre les instants t_1 et t_2 ; les concentrations en ester et en ions hydroxydes ont diminué ; il est donc normal d'observer une diminution concomitante de la vitesse.**

- **Conclusion : entre les instants t_1 et t_2 ; les concentrations en ester et en ions hydroxydes ont diminué ; il est donc normal d'observer une diminution concomitante de la vitesse.**

Exercice : (33)

1-

- **Calcul de la constante de vitesse :**

$$C_0 = \frac{n_0}{v} = \frac{0,2}{1} = 0,2 mol.L^{-1}$$

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **ssi** $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ **avec** $C = C_0 (1- \alpha) = 0,2(1-0,3)\ 0,14\ mol.L^{-1}$

AN : $k = \frac{\frac{1}{0,14} - \frac{1}{0,2}}{5 \times 60} = 7,14.10^{-3} L.mol^{-1}.s^{-1}$

- **Calcul de la vitesse de réaction au temps t = 5 mn :**

- On a une réaction d'ordre 2 ; donc

$V = k C^2 = 7,14.10^{-3} \times (0,14)^2 = 1,39.10^{-4} mol.L^{-1}.s^{-1}$

2- Recherche de la composition du mélange à t = 40 mn

	$CH_3COOC_2H_5$	+ NaOH →	CH_3COONa	+ C_2H_5OH
A t = 0	C_0	C_0	0	0
A t ≠ 0	$C = C_0 - x$	$C = C_0 - x$	x	x

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **ssi** $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt = \frac{1 + C_0 \times kt}{C_0}$ **soit** $C = \frac{C_0}{1 + C_0 \times kt}$

AN : t = 10 mn = 600 s ; $C_0 = 0,2$ mol .L^{-1} ; $k = 7,14.10^{-3}$ L.mol^{-1} .s^{-1} d'où

$C = 0,107 mol.L^{-1}$

$C = C_0 - x$ ssi $x = C_0 - C = 0,2 - 0,107 = 0,093$ mol.L^{-1}

D'où la composition :

$[CH_3COOC_2H_5] = [NaOH] = C = 0{,}107 mol.L^{-1}$

$[CH_3COONa] = [C_2H_5OH] = x = 0{,}093 mol.L^{-1}$

Exercice : (34)

1- Equation bilan de la réaction :

$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow CH_3\text{-}COONa + C_2H_5OH$

2-

a) Calcul de la constante de vitesse:

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ ssi $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ avec $C = C_0(1-\alpha) = 10^{-2}(1-0{,}2) = 8.10^{-3}$ mol.L^{-1}

AN : $k = \frac{\frac{1}{8.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}}{10} = 2{,}5 L.mol^{-1}.s^{-1}$

b) Recherche de l'expression de x en fonction du temps.

- La loi de transformation est donnée par : $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ soit $\frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt$

$\frac{1}{C_0 - x} = \frac{1}{C_0} + kt = \frac{1 + ktC_0}{C_0}$ ssi $C_0 - x = \frac{C_0}{1 + ktC_0}$ d'où $x = \frac{kC_0^2 t}{1 + kC_0 t}$

AN : $x = \frac{2{,}5.10^{-4} t}{1 + 2{,}5.10^{-2} t}$

c) Calcul de la vitesse de formation de l'alcool à t = 40mn

$V = \frac{dx}{dt} = \frac{2{,}5.10^{-4}(1 + 2{,}5.10^{-2} t) - 2{,}5.10^{-2} \times 2{,}5.10^{-4}}{(1 + 2{,}5.10^{-2} t)^2} = \frac{2{,}5.10^{-4}}{(1 + 2{,}5.10^{-2} t)^2}$

AN : à t = 40 mn ; V = 1,25.10^{-4} mol.L^{-1}mn^{-1}

Exercice : (35)

1- Equation bilan de la réaction et les noms des produits obtenus :

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

Ion acétate méthanol

2- Détermination de la loi de la transformation sachant que la réaction est d'ordre 2 :

	CH_3COOCH_3	+ OH^-	⟶ CH_3COO^-	+ CH_3OH
à t =0	C_0	C_0	0	0
à l'équilibre	$C = C_0 - x$	$C = C_0 - x$	x	x

La vitesse de la réaction est $v = -\frac{dC}{dt}$

D'autre part on a aussi $v = k[CH_3COOCH_3] \times [NaOH] = kC \times C = kC^2$

D'où $-\frac{dC}{dt} = kC^2$ ssi $-\frac{dC}{C^2} = kdt$ soit :

$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = \int_0^t kdt$ soit $-\left[-\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = k[t]_0^t$ d'où $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ Loi de transformation d'une réaction d'ordre 2.

3- Déduction de la constante de la vitesse :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ ssi $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ avec $C = C_0 (1- \alpha) = 10^{-2} (1-0,5) = 5.10^{-3}$ mol.L^{-1}

AN : $k = \frac{\frac{1}{5.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}}{40} = 2,5 L.mol^{-1}.mn^{-1}$

4- Le temps de demi- réaction est le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale disparaît. Donc $t_{1/2}$ = 40 mn car la moitié de l'ester soit les 50% disparaissent au bout de 40 mn.

- Vérification par le calcul : $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{2,5 \times 10^{-2}} = 40mn$

5- Calcul du temps pour que 1 / 100 de l'ester soit saponifié.

$\alpha = \frac{1}{100} = 10^{-2}$ et $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ soit $t = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{k}$

Or $C = C_0 (1- \alpha) = 10^{-2} (1-10^{-2}) = 0{,}99.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$

AN : t = 0,40 mn

6- Calcul du temps qu'il faut pour qu'il ne reste plus 1 /100 de l'ester initial.

$C = \frac{1}{100} \times C_0 = \frac{10^{-2}}{100} = 10^{-4} mol/L$

$t = \frac{\frac{1}{10^{-4}} - \frac{1}{10^{-2}}}{2{,}5} = 3960mn$

Exercice : (36)

1- Equation bilan de la réaction :

$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow CH_3\text{-}COONa + C_2H_5OH$

Ethanoate de sodium methanol

2- Détermination de la loi de transformation de cette sachant que la réaction est d'ordre 2 :

	$CH_3\text{-}COO\text{-}C_2H_5$	$+ (Na^+ + OH^-) \longrightarrow$	$CH_3\text{-}COONa$	$+ C_2H_5OH$
à t =0	C_0	C_0	0	0
à l'équilibre	$C = C_0 - x$	$C = C_0 - x$	x	x

La vitesse de la réaction est $v = -\frac{dC}{dt}$

D'autre part on a aussi $v = k[CH_3COOCH_3] \times [NaOH] = kC \times C = kC^2$

D'où $-\frac{dC}{dt} = kC^2$ **ssi** $-\frac{dC}{C^2} = kdt$ **soit :**

$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = \int_0 kdt$ **soit** $-\left[-\frac{1}{C}\right]_{C_0}^{C} = k[t]_0$ **d'où** $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **Loi de transformation d'une réaction d'ordre 2.**

3- Calcul de la constante de vitesse :

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ **ssi** $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ **avec** $C = C_0(1-\alpha) = 10^{-2}(1-0,5) = 5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

AN : $k = \frac{\frac{1}{5.10^{-3}} - \frac{1}{10^{-2}}}{40} = 2,5 L.mol^{-1}.mn^{-1}$

4- Le temps de demi- réaction est le temps au bout duquel la moitié de la concentration initiale disparaît. Donc $t_{1/2} = 40$ **mn car la moitié de l'ester soit les 50% disparaissent au bout de 40 mn.**

- **Vérification par le calcul :** $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{2,5 \times 10^{-2}} = 40mn$

5- Si on doublait les concentrations initiales $C_0' = 2C_0$ **on aura :**

$t_{1/2}' = \frac{1}{kC_0'} = \frac{1}{2kC_0} = \frac{t_{1/2}}{2} = 20mn$

Le temps de demi –réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale pour une réaction d'ordre 2. Si celle est multipliée par 2 , le temps de demi-réaction serait au contraire divisé par 2.

Exercice : (37)

1- Calcul de la constante de vitesse. Pour une réaction d'ordre 1 , on a $V = kC$

A $t = 0$, on a $V_0 = k.C_0$ soit $k = \frac{V_0}{C_0}$

AN : $k = \frac{1{,}14.10^{-5}}{0{,}156} = 7{,}3.10^{-5}\, s^{-1}$

2- Le temps de demi-réaction : $t_{½} = \frac{0{,}69}{k} = \frac{0{,}69}{7{,}3.10^{-5}} = 9.10^{3}\, s$

3-

- Le temps nécessaire à la décomposition de 25% de H_2O_2

$\alpha = 25\% = 0{,}25$

La loi de transformation pour une réaction du 1er ordre est :

$Log\frac{C_0}{C} = kt$ soit $t = \frac{Log\frac{C_0}{C}}{k}$ avec $C = C_0 - x = C_0(1 - \alpha)$ d'où :

$$t = \frac{Log\frac{1}{1-\alpha}}{k} = \frac{Log\frac{1}{1-0{,}25}}{7{,}3.10^{-5}} = 3940{,}85 s$$

- Calcul de la vitesse à cet instant : $V = k.C$

$C = C_0 - x = C_0(1 - \alpha) = 0{,}156\ (1 - 0{,}25) = 0{,}117$ mol/L

D'où $V = 7{,}3.10^{-5} \times 0{,}117 = 0{,}85.10^{-5}$ mol.L^{-1} s^{-1} .

Exercice : (38)

1- Calcul de la constante de vitesse :

$Log\frac{C_0}{C} = kt$ soit $k = \frac{Log\frac{C_0}{C}}{t}$

A $t = 0$; $C_0 = 1{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1}

A $t = 4450$ s ; $C = 1{,}10.10^{-2}$ mol .L^{-1}

3- Pour une réaction du 1er ordre le temps de demi- réaction est indépendante de la concentration initiale même celle – c est doublée.

4- Date à laquelle C = $1,47.10^{-2}$ mol/L

$$Log\frac{C_0}{C} = kt \quad \textbf{soit} \quad t = \frac{Log\frac{C_0}{C}}{k}$$

$$\underline{\textbf{AN}}: \quad t = \frac{Log\frac{1,5.10^{-2}}{1,47.10^{-2}}}{6,96.10^{-5}} = 290,26s$$

Exercice : (39)

1- Calcul de la pression à t = 400°C .

Exercice : (40)

1- Calcul de la constante de vitesse : loi de transformation du second ordre :

$C_0 = 10^{-1}$ mol/L ; $\alpha = 1/5 = 0,2$ et $t = 30$ s

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ ssi $k = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{t}$ avec $C = C_0 (1- \alpha) = 10^{-1} (1-0,2) = 8.10^{-2}$ mol.L^{-1}

AN : $k = \frac{\frac{1}{8.10^{-2}} - \frac{1}{10^{-1}}}{30} = 8,33.10^{-2} L.mol^{-1}.s^{-1}$

2- Calcul du temps de demi –réaction : $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{8,33.10^{-2} \times 10^{-1}} = 120s$

3- Temps de demi –réaction si les concentrations initiales étaient divisées par 10 :

$C_0' = \frac{C_0}{10} = \frac{10^{-1}}{10} = 10^{-2} mol/L$

$t_{1/2}' = \frac{1}{kC_0'} = \frac{10}{kC_0} = 10 \times t_{1/2} = 1200s$

Exercice : (41)

$[\ ] = \frac{n}{V} = C_0$ $\quad V = 1$ L

1- Traçage du graphe $[H_2O_2]_{restant} = f(t)$

	$2H_2O_2$	$\rightarrow$	$2H_2O$	+	O_2
à t = 0	n_0		0		0
réaction	-2x		2x		2x
à $t \neq 0$	$n = n_0 - 2x$		2x		2x

- Soit x le nombre de mole de dioxygène et V = 24 L.mol^{-1} le volume molaire ;

alors $x = \frac{v_{O_2} \times 10^{-3}}{V}$ car v_{O2} est en cm^3

Exemple : à t =5mn , v_{02} = 15cm^3 ; V = 24 L.mol^{-1}

$$x = \frac{15.10^{-3}}{24} = 0{,}625.10^{-3}\,mol$$

- Ainsi $[H_2O_2]_{restant} = \frac{n}{v} = n = n_0 - 2x$ car v = 1L

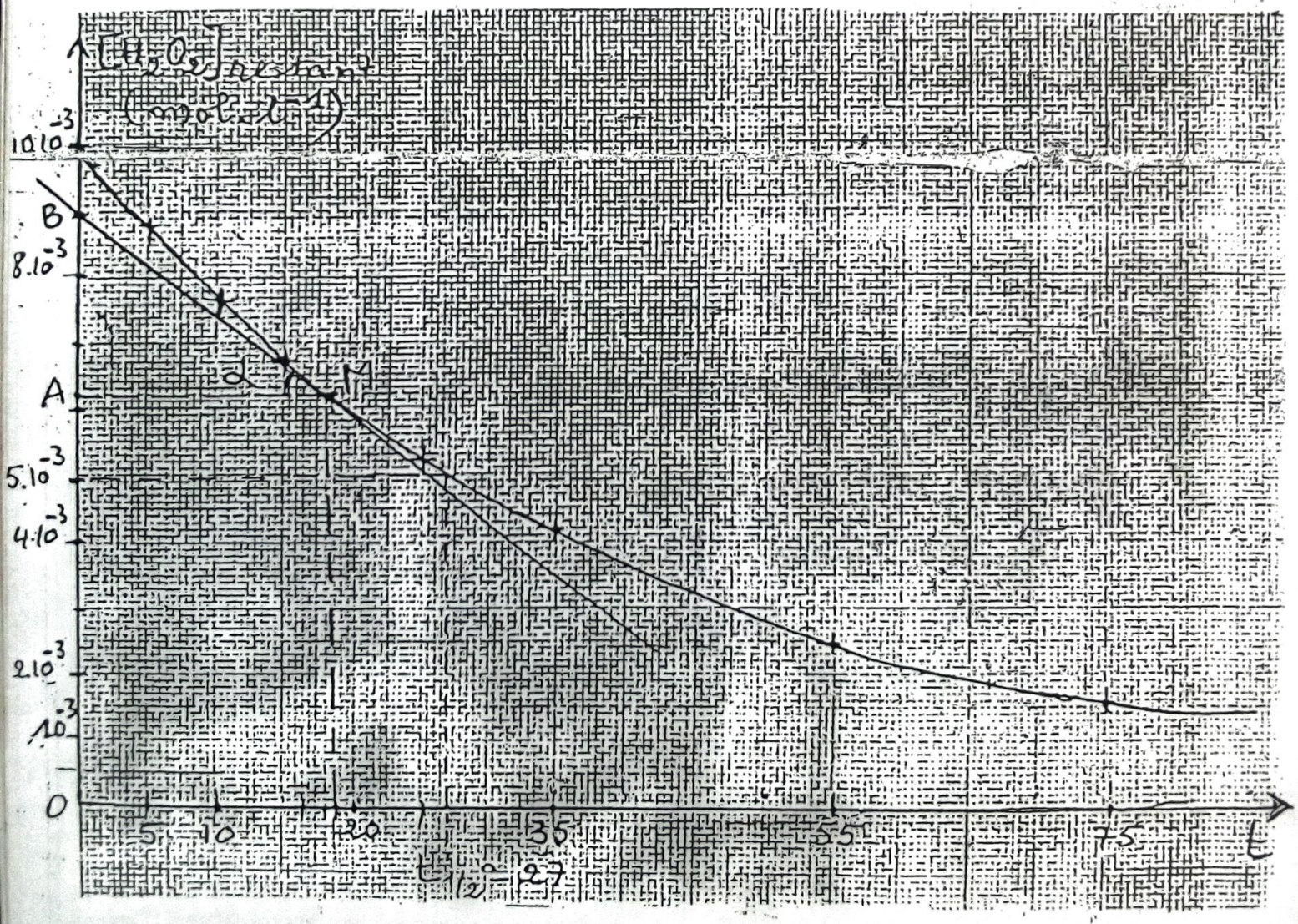
Alors pur l'exemple donné à t = 5 mn ; x = 0,625.10^{-3} mol , n_0 = 10^{-2} mol

$$[H_2O_2]_{Restant} = 10^{-2} - 2\times 0{,}625.10^{-3} = 8{,}75.10^{-3}\,mol.L^{-1}$$

- Consignons dans un tableau les autres résultats :

t(mn)	0	5	10	15	25	35	55	75
v_{02}(cm^3)	0	15	28	39,4	57,6	71,6	90,4	101,2
x.10^{-3}	0	0,62	1 ,16	1,64	2,4	2,98	3,76	4,21
2x.10^{-3}	0	1,24	2,32	3,28	4,8	5,96	7,52	8,42
$[H_2O_2]_{restant}(mol/L).10^{-3}$	10	8,75	7,68	6,72	5,2	4,04	2,48	1,58

Courbe $[H_2O_2]_{restant} = f(t)$



2- Calcul de la vitesse de disparition à t = 18 mn :

- Repérer t = 18 mn sur l'axe des temps
- Projeter t = 18 mn sur la courbe, parallèlement à l'axe des ordonnées. On obtient un point d'intersection M
- Tracer la tangente à la courbe passant par M.
- Définir à partir de cette tangente, un triangle (par exemple MAB : voir figure).

- La vitesse v représente la pente de cette tangente :

$$v = tg\alpha = \frac{AB}{AM} = \frac{10^{-3}(9-6{,}05)}{18} = 0{,}16.10^{-3}\, mol.L^{-1}mn^{-1}$$

3- Calcul de la vitesse moyenne de disparition entre les instants t = 10 mn et t = 45 mn

- t_1 = 10 mn ---------- $C_1 = 7{,}68.10^{-3}$ mol.L^{-1}
- t_2 = 45 mn ---------- $C_2 = 3{,}15.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Alors la vitesse de disparition sera :

$$v = -\frac{(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$; AN : v = $0{,}12.10^{-3}$ mol.L^{-1} mn^{-1}

4- Temps de demi- réaction, c'est le temps au bout la moitié de la concentration initiale disparaît. Donc en considérant la réaction totale, à $t_{1/2}$ on a

$$C = \frac{C_0}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5.10^{-3}\, mol.L^{-1}$$

Repérer cette valeur sur l'axe des concentrations, puis par projection on obtient $t_{1/2}$ = 27 mn.

Exercice : (42)

1- Equation de la réaction :

$$2\,(H_3O^+ + CL^-) + CaCO_3 \longrightarrow (Ca^{2+} + 2CL^-) + CO_2 + 3H_2O$$

2- Détermination de la vitesse moyenne de formation de $CaCL_2$ entre les instants t_1 = 20s et t_2 = 80s .

$$V_m = \frac{C_{80} - C_{20}}{t_2 - t_1} = \frac{(28{,}5-10).10^{-3}}{80-20} = 0{,}30.10^{-3}\, mol.L^{-1}.s^{-1}$$

3- Détermination graphique de la vitesse instantanée de formation de $CaCL_2$ à t=20s

$$v = tg\alpha = \frac{OA}{AB} = \frac{10.10^{-3}}{20} 0{,}5.10^{-3}\, mol.L^{-1}.s^{-1}$$

4- Détermination de la quantité d'acide qui n'a pas réagi à t = 80 s .

- **Nombre de mole d'acide initial :**

$$n_A = C_A \times V_A = 10^{-1} \times 10^{-1} = 10^{-2}\, mol$$

- **A t = 80 s , le nombre de moles de $CaCL_2$ formé est $28{,}5 .10^{-3}$ moles pour 1L et $28{,}5.10^{-4}$ mole pour 100mL.**

Or $\frac{n_{acide-disparu}}{2} = \frac{n_{CaCL2-formé}}{1}$ **soit**

$$n_{acide-disp} = 2 \times n_{CaCL2-Formé}$$

AN : $n_{acide-disp} = 2 \times 28{,}5.10^{-4} = 57.10^{-4}\, mol$

Alors la quantité d'acide n'ayant pas réagit sera :

$$n_{acide\text{-}restant} = n_{acide\text{-}initial} - n_{acide\text{-}disp}$$

AN : $n_{acide\text{-}restant} = 0{,}01 - 0{,}0057 = 0{,}0043\ mol = 4{,}3.10^{-3}\ mol$

Exercice : (43)

1- Traçage de la courbe de formation en iode en fonction du temps : $[I_2] = f(t)$

$\left[S_2O_8^{2-}\right]_0 = 10^{-2}\, mol.L^{-1} = C_0$

$\left[I^-\right]_0 = 2.10^{-2}\, mol.L^{-1} = C_0'$

Equation bilan de la réaction :

	$S_2O_8^{-2}$	+	$2\,I^-$	⟶	$2SO_4^{2-}$	+	I_2
à t = 0	C_0		C'_0		0		0
Réaction	-x		-2x		2x		x
A l'équilibre ($t \neq 0$)	$C_0 - x$		$C'_0 - 2x$		2x		x

- De part les coefficients stoechiométriques, la valeur limite que peut atteindre

$[I_2]$ est $\frac{[I^-]_0}{2} = \frac{2.10^{-2}}{2} = 10^{-2}\,mol.L^{-1} = 10mmol.L^{-1}$ (voir graphe)

2- Détermination de la date t à laquelle on trouve la moitié du diode susceptible de se former.

$[I_2]$ = 10 mmol.L^{-1} est la quantité de diiode susceptible de se former. Sa moitié vaut :

$$\frac{[I_2]}{2} = \frac{10}{2} = 5mmol.L^{-1}$$

Détermination de la composition de la solution :

$$\frac{[I_2]}{2} = \frac{10}{2} = 5mmol.L^{-1}$$

- $\left[S_2O_8^{2-}\right] = C_0 - x = 10^{-2} - 5.10^{-3} = 5.10^{-3}\,mol.L^{-1}$
- $\left[I^-\right] = C_0' - 2x = 2.10^{-2} - 2\times 5.10^{-3} = 5.10^{-1}\,mol.L^{-1}$
- $\left[SO_4^{2-}\right] = 2x = 10.10^{-3} = 10^{-2}\,mol.L^{-1}$

3- Calcul de la vitesse volumique initiale de formation du diiode (= vitesse à t = 0)

Traçons la tangente T_0 à la courbe au point O, origine. Déterminons ensuite un triangle OAB par exemple . Alors :

$$v_0 = tg\alpha_0 = \frac{AB}{OB} = \frac{6}{4} = 1{,}5mmol.L^{-1}.mn^{-1}$$

- **Vitesse à l'instant t =10mn**

Projetons sur la courbe t = 10 mn , on obtient un point d'intersection M. Tracer ensuite au point M la tangente à la courbe pour ensuite déterminer un triangle à partir de cette tangente . On a :

$$v = tg\alpha = \frac{PM}{MN} = \frac{7,6-4,5}{10} = 0,31 mol.L^{-1}.mn^{-1}$$

Comparaison et conclusion :

v est inférieur à v_0 . La vitesse volumique de formation de diiode d'croît lorsque les concentrations des réactifs décroissent .

4- Vitesse volumique initiale de disparition des ions Iodures.

On a : $[I^-] = C_0^{'} - 2x$ **avec** C'_0 **=Cste**

$$v = -\frac{d[I^-]}{dt} = 2\frac{dx}{dt}$$ **, or** $[I_2]$**= x ssi** $v_0 = \frac{dx}{dt}(\grave{a}t = 0)$

Donc $v_I^- = 2v_0$

AN : $v_I^- = 2 \times 1,5 = 3 mmol.L^{-1}.mn^{-1}$

EQUILIBRES

CHIMIQUES

Avant-propos :

Expression du degré de dissociation α

Posons :

- **d = densité du mélange gazeux à l'équilibre**
- **d_o = densité du réactif à l'instant initial**
- **alors on appelle degré de dissociation α , la relation défini par :**

$$\alpha = \frac{Nombre - de - moles - dissociées}{Nombre - de - moles - initialement - dissoutes}$$

EXERCICE (44) :

1-On considère l'équilibre chimique suivant :

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2 + Q$$

au début de la réaction , supposons d_o la densité et d la densité à l'équilibre ; α le dégré de dissociation.

Etablir la relation : $\alpha = \frac{d_o}{d} - 1$

2 - Etablir l'expression de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles

($P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.P_t$ et $P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}.P_t$) ; montrer que : $K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_t$

3- Montrer que α peut également se mettre sous la forme : $\alpha = \sqrt{\frac{k_p}{k_p + 4P_t}}$

EXERCICE : (45)

Soit al réaction de dissociation réversible du monoxyde de carbone à 900°C.

$$2CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + C$$

1- Quelle est al variance de ce système ?

2- Indiquer l'influence d'une variation de température sur ce système sachant qu'il est exothermique dans le 1

3- Comment une variation de pression agit – elle sur lui ?

4- Etablir les expressions des constantes d'équilibre relatives aux concentrations molaires et aux pressions partielles pour ce système et donner la relation entre ces deux constantes.

EXERCICE : (46)

Soit l'équilibre suivant en phase gazeuse :

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

1-

a) Etablir l'expression de la constante Kp en fonction de la pression totale et du coefficient α

b) Sachant qu'à 27°C , sous une pression P = 1atm , Kp = 0,17 (unité SI) , calculer le Coefficient α

2- Etablir pour ce système, la relation Kp et Kc. Calculer Kc à 27°C .

3-Sous quelle pression aurait – on un degré de dissociation de 0,6 ?(t =27 °C)

EXERCICE : (47)

Soit la réaction :

$$O_2 + 2CL_2 \rightleftharpoons 2CL_2O$$

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 : (48)

On considère la dissociation de l'acide iodhydrique :

$$2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$$

Sachant qu'on est parti de 2 moles de III 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 introduisait dans le mélange 2 moles de dihydrogène ?
4- Quel est le degré de dissociation de l'acide

Exercice (49) :

Prévoir sur les équilibres suivants :

a) L'effet d'une augmentation de pression.
b) L'influence de la température.

1) $\underset{S}{CaCO_3} \xrightarrow[2]{1} \underset{S}{CaO} + \underset{g}{CO_2} + 43,50\ Kcal$

2) $\underset{g}{2H_2} + \underset{g}{O_2} \xrightarrow[2]{1} \underset{l}{2H_2O} - 136,64\ Kcal$

Exercice (50) :

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse:

$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[2]{1} 2SO_3 + Q\ (kcal)$

Exothermique dans le sens 1

1°) Etudier l'influence d'une variation de température et d'une variation de pression sur le système

2°) Si on introduisait du SO_2, dans quel sens évoluerait le système ? Justifier la réponse.

Exercice : (51)

Soient les équilibres suivants :

$\underset{g}{2NH_3} \xrightarrow[2]{1} \underset{g}{N_2} + \underset{g}{3H_2}$

$\underset{S}{3Fe} + \underset{g}{4H_2O} \xrightarrow[2]{1} \underset{S}{Fe_3O_4} + \underset{g}{4H_2}$ à 800°C

a. Etudier l'influence de la pression sur le déplacement de ces équilibres.
b. Calculer la variance de chaque système.

Exercice : (52)

On considère l'équilibre : $PCL_5 \rightleftharpoons PCL_3 + CL_2$

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 PCL_5 telle que $P_{PCL5} = 10$ atm avant que PCL_5 n'ait commencé à se dissocier.

1 – Quelles sont les valeurs de P_{CL2} ; P_{PCL3} ; P_{PCL5} lorsque l'équilibre est rétablit à 300°C ?

2- 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 : (53)

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 ; 2 moles de C .

1- Donner l'expression de Kc sachant que la réaction a lieu dans un récipient de volume de V ;

2- Calculer la valeur de Kc pour V = 5 L ; donner sa dimension.

Exercice : (54)

Soit la réaction suivante : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

La constante d'équilibre de cette réaction 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 de CO, la pression étant 2 atm.

1- Quelle est la pression totale à l'équilibre ?

2- Combien de moles de dihydrogène sont présents à l'équilibre ?

3- Quelle est la pression partielle de chacun des gaz dans le mélange à l'équilibre ?

Exercice : (55)

Soit l'équilibre de formation de l'ammoniac :

$$N_2 + 3H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NH_3 + Qp$$ avec la réaction 1 exothermique

1- Calculer la variance du système.
2- Déterminer le déplacement de l'équilibre :
   a) si la température augmente,
   b) si la pression augmente.

3- Ecrire la loi d'action de masse relative aux pressions partielles.

Soit Kp(T) la constante. Quelle est la variation de Kp avec la température absolue T ?

4- Si K et K' sont les valeurs de Kp(T) correspondant à deux températures T et T' relativement proches, peut – on calculer la valeur moyenne de Qp entre T et T', Qp désignant la chaleur dégagée lors de la synthèse des deux moles d'ammoniac.

SOLUTIONS

Exercice : (44)

1-

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2 + Q$$

A t = 0 : n_0 ; 0

A l'équilibre : $n_0 - n$; $2n$

- n_0 = nombre de moles initiales de N_2O_4
- n = nombre de moles de N_2O_4 dissociées ou nombre de moles de NO_2 formées.
- $\alpha = \dfrac{n}{n_0}$ ssi $n = \alpha \times n_0$
- Le nombre de moles de N_2O_4 restant (non dissociées) = $n_0(1-\alpha)$
- Le nombre de moles totales du mélange à l'équilibre = $n_0(1-\alpha) + 2\alpha \times n_0 = n_0(1+\alpha)$
- Or la masse du mélange = $\sum$ des masses des constituants du mélange .
- $n_0(1+\alpha) \times M_{mélange} = n_0(1-\alpha) \times M_{N_2O_4} + 2n_0 \times \alpha \times M_{NO_2}$
- Soit $(1+\alpha)\dfrac{M_{mél}}{29} = \dfrac{M_{N_2O_4}(initial)}{29}$
- D'où $(1+\alpha)\,d = d_0$ ssi $\alpha = \dfrac{d_0}{d} - 1$

2- Expression des pressions partielles :

t(°C)	P_{N2O4}	P_{NO2}	P_t
t =0°C	n_0	0	
t°C (équilibre)	$n_0(1-\alpha)$	$2\alpha \times n_0$	$n_0(1+\alpha)$

La loi de proportionnalité relative aux pressions partielles :

$$\frac{P_{N_2O_4}}{n_0(1-\alpha)} = \frac{P_{NO_2}}{2\alpha \times n_0} = \frac{P_t}{n_0(1+\alpha)}$$

Alors :

- $P_{N_2O_4} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}.P_t$

- $P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}.P_t$

- **D'où** $Kp = \frac{(\frac{2\alpha}{1+\alpha}.P_t)^2}{(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}).P_t} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.P_t$

3- **En tirant la valeur de α dans l'expression de Kp , on aura en fin :**

$$\alpha = \sqrt{\frac{Kp}{Kp+4P_t}}$$

Exercice : (45)

$$2CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + C$$

1- Calcul de la variance du système : $V = C + 2 - \varphi$ avec $\varphi = 2$

$C = N - 1 = 3 - 1 = 2$ d'où $V = 2 + 2 - 2 = 2$

2-

a) Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens 2
b) Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens 1
c) Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens 1
d) Une diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens 2

3-

$$2CO \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + C$$

- **Constante d'équilibre relative aux concentrations molaires :**

- Vitesse de réaction dans le sens 1 : $V_1 = k_1[CO]^2$

- à l'équilibre $V_1 = V_2$ ssi $k_1[CO]^2 = k_2[CO_2]$

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[CO_2]}{[CO]^2} = Cste = Kc$ soit Kc = $\frac{[CO_2]}{[CO]^2}$ = constante d'équilibre relative aux Concentrations molaires.

- On définit de même une constante d'équilibre relative aux pressions partielles (en phase gazeuse) , aussi donnée par la relation :

$$Kp = \frac{P_{CO_2}}{(P_{CO})^2}$$

- Relation entre Kc et Kp :

- Equation caractéristiques des gaz parfaits : PV = n RT soit $P = \frac{n}{V}.RT = CRT$

D'où $C = \frac{P}{RT}$

- $[CO_2] = \frac{P_{CO_2}}{RT}$ et $[CO] = \frac{P_{CO}}{RT}$

- En considérant l'expression de Kc (ci – dessus) on aura : $Kc = Kp \times RT$

Exercice : (46)

$$N_2O_4 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$$

1- Calcul de la variance du système :

V = C + 2 – φ avec φ = 1

C = N – 1 = 2 – 1 = 1 d'où V = 1 + 2 – 1 = 2

Pour définir ce système, il faut choisir les facteurs : température et pression.

2- Expression de Kp en fonction de P et α

$$Kp = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

La pression Pg partielle d'un gaz est donnée par la relation : $Pg = \frac{n_g}{n} \times P$ où :

- n_g = nombre de moles du gaz à l'équilibre ;
- n = nombre de mole total à l'équilibre
- P = pression totale à l'équilibre.

t(°C)	P_{N2O4}	P_{NO2}	P_t
t =0°C	n_0	0	
t°C (équilibre)	$n_0(1-\alpha)$	$2\alpha \times n_0$	$n_0(1+\alpha)$

La loi de proportionnalité relative aux pressions partielles :

$$\frac{P_{N_2O_4}}{n_0(1-\alpha)} = \frac{P_{NO_2}}{2\alpha \times n_0} = \frac{P_t}{n_0(1+\alpha)}$$

Alors :

- $P_{N_2O_4} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}.P_t$
- $P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}.P_t$
- **D'où** $Kp = \frac{(\frac{2\alpha}{1+\alpha}.P_t)^2}{(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}).P_t} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.P_t$

<u>Conclusion</u> : Kp est proportionnelle à P ; donc Kp a même unité que P
Si par exemple P est en atm ; alors Kp serait en atm.

3- Calcul du degré de dissociation α :

De la relation de Kp , on en déduit celle de α : $\alpha = \sqrt{\frac{Kp}{Kp+4P_t}}$

<u>AN</u> : P_t = 1 atm ; Kp = 0,17 ; α = 0,20

4- Relation entre Kp et Kc :

Kc $= \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ **= constante d'équilibre relative aux Concentrations molaires.**

- **On définit de même une constante d'équilibre relative aux pressions partielles (en phase gazeuse) , aussi donnée par la relation :**

$$Kp = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

- Relation entre Kc et Kp :

- Equation caractéristiques des gaz parfaits : PV = n RT soit $P = \frac{n}{V}.RT = CRT$

D'où $C = \frac{P}{RT}$

- $[NO_2] = \frac{P_{NO_2}}{RT}$ et $[N_2O_4] = \frac{P_{N_2O_4}}{RT}$

- En considérant l'expression de Kc (ci – dessus) on aura : $Kp = Kc \times RT$ soit

$$Kc = \frac{Kp}{RT}$$

- Calcul de Kc à t = 27°C ; R = constante des gaz parfaits = 0,082

$$Kc = \frac{0,17}{0,082 \times 300} = 6,91.10^{-3}$$

5- Calcul de Pt pour $\alpha = 0,6$ et Kp = 0,17

$$P_t = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2}.Kp$$ **AN :** $P_t = 0,07$ atm

Exercice : (47)

Soit la réaction :

$$O_2 + 2CL_2 \rightleftharpoons 2CL_2$$

Calcul de Kp :

$$Kp = \frac{(P_{Cl_2O})^2}{P_{O_2} \times (P_{Cl_2})^2}$$

$P_t = P_{O2} + P_{CL2} + P_{CL2O}$ soit $P_{Cl_2O} = P_t - (P_{O_2} + P_{Cl_2}) = 24 - (3+2) = 19 atm$

AN : $Kp = \frac{(19)^2}{3 \times (2)^2} = 30,08$

Exercice : (48)

1- Détermination de la composition du mélange à l'équilibre : $n_0 = 2mol$ **et** $\alpha = 25\% = 0,25$

$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

• A t = 0	n_0	0	0
• Réaction	-2x	x	x
• A l'équilibre	2 – 2x	x	x

Du nombre de moles dissociées (2x) on en déduit la valeur de x :

$$\alpha = \frac{2x}{n_0} \quad \text{soit} \quad x = \frac{\alpha \times n_0}{2} = \frac{0,25 \times 2}{2} = 0,25$$

D'où la composition du mélange

- $n_{HI} = 2 - 2x = 2 - 2 \times 0,25 = 1,5mol$
- $n_{I_2} = n_{H_2} = x = 0,25mol$

2- Calcul de Kc et Kp

- $Kc = \frac{[I_2] \times [H_2]}{[HI]^2}$ **avec** $C = \frac{n}{V}$

AN : $$Kc = \frac{(\frac{0,25}{V})^2}{(\frac{1,5}{V})^2} = 0,027$$

- **Dans cette équation** $(p+q) - (m+n) = 0$ **, alors** $(RT)^0 = 1$ **d'où**

$$Kc = Kp = 0,027$$

- Si on introduit dans le mélange 2 moles de dihydrogène , sa concentration augmente , l'équilibre sera donc déplacé dans le sens 2 qui tend à dimunier la concentration du dihydrogène.
- Calcul de la nouvelle valeur du degré de dissociation α

$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

• A t = 0	1,5 mol	0,25	0,25 + 2= 2,25mols
• Réaction	2x	- x	-x
• A l'équilibre	(1,5 + 2x)	(0,25 - x)	(2,25 - x)

$$Kc = \frac{(0,25-x)(2,25-x)}{(1,5+2x)^2} = 0,027 \quad \textbf{ssi} \quad 0,9x^2 - 2,66\,x + 0,5 = 0 \quad \text{et} \quad \sqrt{\Delta} = 2,29$$

La résolution de cette du second degré donne deux solutions :

x = 0,20 compatible avec nos résultats
x = 2,75 incompatible

Ainsi pour calculer le coefficient α , il faut considérer les deux étapes de la réaction :

$$2HI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} I_2 + H_2$$

1er départ (à t = 0)	2 mol	0	0
1er équilibre	1,5	0,25	0,25
2ème départ	1,5	0,25	(0,25 + 2 =2,25)
Nouvel équilibre	1,5 + 2x = 1,9	0,25-x	2,25 - x
	(1,5 +2×0,20)=1,9	0,25 – 0,20 =0, 05	2,25 – 0,20 =2,05

A l'issu de ces 2 étapes le nombre de moles de HI dissociées est :

x = 2 - 1,9 = 0,1 mol

D'où le coefficient α de dissociation est : $\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,1}{2} = 0,05$

Exercice : (49)

L'influence de la température est donnée par la loi de Vant'Hoff.

Enoncé : A pression constante, une augmentation de température favorise la réaction endothermique et toute diminution de température favorise la réaction exothermique :

1) $CaCO_3$ (S) $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ CaO (S) + CO_2 (g) + 43, 50 Kcal

0 mole gazeuse 1 mole gazeuse

- Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens 2 qui donne une diminution du nombre de moles gazeuses .
- Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens 2 qui est endothermique et Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens 1 .

2) $2H_2$ (g) + O_2 (g) $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ $2H_2O$ - 136, 64 Kcal ou encore :

$2H_2$ (g) + O_2 (g) + 136, 64 Kcal $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ $2H_2O$

a) Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens 1

b)

- Une élevation de température favorise la réaction 1
- Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens 2

Exercice : (50)

$2SO_2$ + O_2 $\underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ $2SO_3$ + Q (kcal)

1-

Influence de la température

- Une élévation de température favorise la réaction 2
- Une diminution de température déplace l'équilibre dans le sens 1

Influence de la pression :

- Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens 1 qui donne une diminution du nombre de moles gazeuses .
- Une diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens 2 .

2- En introduisant du SO_2 , sa concentration augmente, l'équilibre sera alors déplacé dans le sens qui donne une diminution de sa concentration, donc dans le sens 1.

Exercice : (51)

1- Influence de la pression : elle est donnée par la loi de Le Chatelier

Enoncé de la loi : A température constante une augmentation de pression favorise la réaction qui tend à faire diminuer le nombre de moles gazeuses et inversement.

$$\underset{g}{2NH_3} \quad \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \quad \underset{g}{N_2} + \underset{g}{3H_2}$$

- Dans le sens 1 , le nombre de moles gazeuses passe de 2 à 4 , donc :
- Si on augmente la pression , l'équilibre sera déplacé dans le sens 2 et une diminution de pression déplace l'équilibre dans le sens 1.

$$\underset{S}{3Fe} + \underset{g}{4H_2O} \quad \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \quad \underset{S}{Fe_3O_4} + \underset{g}{4H_2} \quad \text{à } 800°C$$

On a ici un système hétérogène. On ne tiendra compte que des phases gazeuses. On constate qu'il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeuses(4 moles de part et d'autre). La pression est donc sans influence sur cet équilibre.

2- Calcul de la variance du système :

La variance dans le cas le plus général est donnée par la règle de Gibbs :

$$V_G = C + 2 - \varphi$$

- C = nombre de constituants indépendants $= N - 1$
- N = le nombre de constituants
- φ = le nombre de phases

$$\underset{g}{2NH_3} \quad \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \quad \underset{g}{N_2} + \underset{g}{3H_2}$$

On a : $\varphi = 1$ (plusieurs gaz constituent une seule phase)

$C = N - 1 = 3 - 1 = 2$ d'où $V_G = 2 + 2 - 1 = 3$ (système trivariant)

$$3Fe_{(S)} + 4H_2O_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_{4(S)} + 4H_{2(g)} \quad \text{à } 800°C$$

NB: il faut noter qu'il y a autant de phases qu'il y a de solides . Donc $\varphi = 3$

$C = N - 1 = 4 - 1 = 3$ d'où $V_G = 3 + 2 - 1 = 4$

Or on a : $P_{H_2O} = P_{H_2}$ ce qui introduit une relation supplémentaire ; d'où la variance du système sera définitivement :

$V = V_G - 1 = 4 - 1 = 3$ (système trivariant)

Exercice : (52)

1-

On considère l'équilibre : $PCL_5 \rightleftharpoons PCL_3 + CL_2$

- A $t = 0$: $P_0 = 10$ atm ; 0 ; 0
- A l'équilibre : $10 - x$; x ; x
- $Kp = \dfrac{P_{PCL_3} \times P_{CL_2}}{P_{PCL_5}} = \dfrac{x^2}{10 - x} = 11{,}54$ ssi $x^2 = 11{,}5\,(10 - x)$ soit $x = 6{,}4$ atm
- D'où $P_{PCL5} = 10 - x = 10 - 6{,}4 = 3{,}6$ atm
- $P_{PCL3} = P_{CL2} = x = 6{,}4$ atm

2-

Nouvelles valeurs des pressions à l'équilibre : $V' = 10\,V$

On sait que : $\dfrac{PV}{T} = \dfrac{P_0V_0}{T_0}$ soit $P = \dfrac{P_0V_0}{T_0} \times \dfrac{T}{V}$

La pression est inversement proportionnelle au volume . Donc si le volume est multiplié par 10 , la pression serait divisée par 10 .

L'équilibre sera alors rompu et le système évoluera vers un nouvel état d'équilibre.

	PCL_5	$\rightleftharpoons$	PCL_3 +	CL_2
▪ A $t = 0$	$\frac{3,6}{10} = 0,36atm$		$\frac{6,4}{10} = 0,64atm$	0,64
▪ A l'équilibre	0,36– x		0,64 + x	0,64 + x

$$Kp = \frac{P_{PCL_3} \times P_{CL_2}}{P_{PCL_5}} = \frac{(0,64+x)^2}{0,36-x} = 11,54 \quad \text{ssi} \quad x = 0,28 \text{ atm}$$

- D'où $P_{PCL5} = 0,36 - x = 0,36 - 0,28 = 0,08$ atm
- $P_{PCL3} = P_{CL2} = 0,64 + x = 0,64 + 0,28 = 0,92$ atm

Exercice : (53)

Soit la réaction suivante en milieu homogène liquide : $A + 2B \rightleftharpoons C$

A l'équilibre

	0,2 mol	0,4	2

1- Calcul de la constante d'équilibre Kc :

$$Kc = \frac{[C]}{[A]\times[B]^2} = \frac{\frac{2}{V}}{(\frac{0,2}{V})\times(\frac{0,4}{V})^2} = 62,5V^2$$

2-

- Valeur de Kc pour V = 5 L : $Kc = 62,5 .V^2 = 62,5 (5)^2 = 1562,5$
- Dimension de Kc : en se référant à l'expression de Kc , cette constante a l'unité de $\frac{1}{C^2}$ où C est une concentration soit $(mol / L)^2$ ou $mol^{-2}.L^2$. Donc

$Kc = 1562,5 \text{ mol}^{-2} .L^2$

Exercice : (54)

1- Calcul de la pression totale à l'équilibre :

Soit la réaction suivante :	CO	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2	+	H_2
A t = 0	3 mol		1mol		0		0
A l'équilibre	3 – x		1 – x		x		x

- Il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeuses (2 mole pour les réactifs e 2 moles pour les produits). Donc la pression ne varie pas ; d'où

$$P = P_0 = 2 \text{ atm}$$

2- Calcul du nombre de dihydrogène à l'équilibre :

On sait que ici : $Kc = Kp = \dfrac{[CO_2]\times[H_2]}{[CO]\times[H_2O]} = \dfrac{x^2}{(3-x)(1-x)}$

ssi $0{,}37\,x^2 + 2{,}52\,x - 1{,}89 = 0$; $\Delta' = (1{,}51)^2$, la solution possible, compatible avec nos résultats est $x = 0{,}67$ mol.

Alors $n_{H_2} = x = 0{,}67 mol$

3- Calcul de la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre :

$P_{CO} = \dfrac{n_{CO}}{n}.P$ avec $n = 3 - x + 1 - x + x + x = 4$

- $P_{CO} = \dfrac{(3-x)}{4}P = \dfrac{(3-0{,}67)\times 2}{4} = 1{,}165 atm$
- $P_{H_2O} = \dfrac{(1-x)\times P}{4} = \dfrac{(1-0{,}67)\times 2}{4} = 0{,}165 atm$
- $P_{CO_2} = P_{H_2} = \dfrac{x}{4}\times P = \dfrac{0{,}67\times 2}{4} = 0{,}335 atm$

Exercice : (55)

Soit l'équilibre de formation de l'ammoniac :

$$N_2 + 3H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NH_3 + Qp$$ avec la réaction 1 exothermique

1- Calcul de la variance du système :

$V = C + 2 - \varphi$; $\varphi = 1$ et $C = N - 1 = 3 - 1 = 2$ d'où

$V = 2 + 2 - 1 = 3$ (système trivariant)

2- Déplacement de l'équilibre :

Si la température augmente , le système se déplace dans le sens 2
Si la pression augmente , le système se déplace dans le sens 1.

3- Loi d'action des masses relative aux pressions partielles :

$$Kp(T) = \frac{P_{NH_3}^{\ 2}}{P_{N_2} \times P_{H_2}^{\ 2}} = \frac{Kc}{(RT)^2} = \frac{Kc}{R^2} \times \frac{1}{T^2}$$

On voit que Kp (T) est inversement proportionnelle au carré de la température absolue.
Si la température augmente , Kp(T) diminue.

4- Posons :

- $Kp(T) = K = \frac{Kc}{(RT)^2} = \frac{A}{Qp(T)}$
- $Kp(T') = K' = \frac{Kc}{(RT')^2} = \frac{A}{Qp(T')}$

Alors $Kp(T') - Kp(T) = A(\frac{1}{Qp(T')} - \frac{1}{Qp(T)})$ soit

$$\frac{1}{Qp(T')} - \frac{1}{Qp(T)} = \frac{Kp(T') - Kp(T)}{A}$$

On peut bien calculer Qp , Qp désignant la chaleur dégagée lors de la synthèse de deux moles d'ammoniac.

Education Nationale

Directeur de l'Enseignement
De Base

République du Mali
Un peuple – Un But – Une Foi
****

LA CLE DE REUSSITE AUX L'EXAMEN EN PHYSIQUE ET CHIMIE

3ème Année :

M.P.C et S.N.P.C

CHIMIE

Par : Boubacar Bemba TRAORE
Professeur de sciences physiques à L'I.F.M de Bougouni