

**L1 PC. ANNEE SCOLAIREN 2018 – 2019.**  
**TD : CINETIQUE CHIMIQUE ET EQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE.**

**ECUE 1 : CINETIQUE CHIMIQUE**

**EXERCICE 1**

L'étude cinétique de la réaction irréversible en solution aqueuse :



a donné les résultats suivants à 27 °C :

Expérience	[X] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Y] (mol.L <sup>-1</sup> )	v <sub>0</sub> .10 <sup>6</sup> (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	0,1	0,1	2,5
2	0,1	0,2	5
3	0,4	0,4	40

- 1) Etablir la loi de vitesse cette réaction.
- 2) Quelle dilution f doit-on effectuer pour que la vitesse de cette réaction dans la troisième expérience soit égale à 4.10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> à 27 °C ?
- 3) Pour obtenir un litre de solution, on mélange *a* mol de X et 2*a* mol de Y à 27 °C.
  - 3.1) Etablir l'équation cinétique de cette réaction.
  - 3.2) calculer :
    - 3.2.1) le temps de demi-réaction (t<sub>1/2</sub>) et le temps des trois quarts de réaction (t<sub>3/4</sub>).
    - 3.2.2) le temps des deux tiers de réaction.
    - 3.2.3) le taux d'avancement de cette réaction au bout de 50 min à la température T<sub>1</sub>.

**Données : constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. ; a = 1 mol.**

**EXERCICE 2**

On étudie la cinétique de la saponification d'un ester par la soude suivant la réaction :



- 1) Dans une première expérience, on réalise un mélange équimolaire de 0,05 mole de soude et de 0,05 mole de l'ester dans 1 litre d'eau. La réaction est suivie en dosant la concentration de la soude n'ayant pas réagi aux différents temps t. Pour cela, on prélève un volume V<sub>b</sub> = 10 mL de mélange réactionnel que l'on dose avec V<sub>t</sub> millilitres d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,365 g.L<sup>-1</sup>. On obtient le tableau ci-dessous :

t (min)	4	10	15	20	25	30	35	40
V <sub>t</sub> (mL)	45,5	40	37	33,3	30,8	28,2	26,7	24

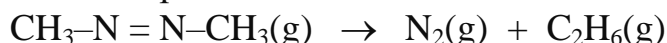
- 1.1) Ecrire les bilans ionique et moléculaire de la réaction du dosage.
- 1.2) Etablir en fonction du volume V<sub>t</sub>, l'expression permettant de calculer aux différents instants t, la concentration C<sub>t</sub> de la soude dans la prise d'essai.
- 1.3) Vérifier que la réaction est d'ordre global deux.
  - 1.3.1) Déterminer le temps de demi-réaction (t<sub>1/2</sub>).

- 1.3.2) Déterminer le taux de conversion de l'ester au bout de 1 heure.
- 2) Dans une deuxième expérience, on réalise un mélange non équimolaire tel que :  
 $[\text{ester}]_0 = a = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; et  $[\text{NaOH}]_0 = b = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer :
- 2.1) Etablir l'équation cinétique de cette réaction.
- 2.2) Calculer :
- 2.2.1) le temps de demi-réaction
- 2.2.2) le temps au bout duquel 90 % de l'ester a été consommé
- 2.2.3) le taux d'avancement de cette au bout de 50 min.

**Données : masses atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : H = 1, Cl = 35,5**

### EXERCICE 3

A  $298,4^\circ\text{C}$  l'azométhane se décompose selon la réaction :



On a suivi cette décomposition en mesurant la variation de la pression totale (P) au cours du temps.

t(min)	0	10	20	33	46	65
P (cm Hg)	43,08	49,48	54,80	60,97	65,64	70,65

- Déterminer pour ces différents temps les pressions  $P_A$  de l'azométhane.
- Vérifier que la réaction est d'ordre 1 et calculer sa constante de vitesse.
- Calculer le temps de demi-réaction et la pression totale correspondante.
- Quelle est la pression de chaque constituant au bout de 30 min.
- L'énergie d'activation de la décomposition de l'azométhane est égale à  $206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A quelle température (en degré Celsius) doit être effectuée la réaction pour que la vitesse de réaction devienne 5 fois plus grande qu'à  $298,4^\circ\text{C}$  ?

### EXERCICE 4

On étudie la réaction réversible d'ordre un à pression constante :  $Y \xrightleftharpoons[k_2(E_a^2)]{k_1(E_a^1)} Z$

à 500 K. avec :

$\Delta_r H^\circ = E_a^1 - E_a^2 = -5,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $[\text{Y}]_0 = a = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Z}]_0 = 0$  ( $[\text{Y}]_0$  et  $[\text{Z}]_0$  respectivement concentration initiale de Y et de Z) ;  $E_a^1$  : énergie d'activation de la réaction directe ;  $E_a^2$  : énergie d'activation de la réaction inverse.

- Etablir la loi de variation de la concentration de Z en fonction du temps.
- Calculer :
  - la constante d'équilibre de cette réaction à 500 K
  - La concentration de Z à l'équilibre.
- A un instant  $t = 20 \text{ h}$ , 50 % du réactif Y a réagi.
  - Calculer les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .
  - La concentration de Y au bout de 10 h.

**On suppose que le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius est le même pour la réaction directe et inverse.**

**ECUE 2 : EQUILIBRES EN SOLUTION AQUEUSE (ESA)**  
**Sauf indication contraire, toutes les solutions sont prises à 25 °C**

**QCM : questions 1 à 20. Indiquer la réponse exacte par une des lettres A, B, C, D, E ou F.**

**Acides et bases : Questions 1 à 10**

**Questions 1 à 10 : Données : Constante d'acidité de  $H_3A$  :  $pK_{a1} = 2,30$  ;  
 $pK_{a2} = 7,30$  ;  $pK_{a3} = 12,30$**

**Masses atomiques ( $g \cdot mol^{-1}$ ) : Na = 23 ; O = 16 ; H = 1 ; C = 12 ; Cl = 35,5.**

**On dispose au laboratoire des solutions aqueuses suivantes :**

- 20 litres d'une solution  $S_1$  contenant 36,5 g par litre d'acide chlorhydrique ;
- 20 litres d'une solution  $S_2$  de soude à  $40 g \cdot L^{-1}$  ;
- 20 litres d'une solution  $S_3$  de  $H_3A$  molaire.

**Question 1 :** Le pH de la solution  $S_1$  est :

- A) pH = 0,00 ;                      B) pH = 11,00 ;                      C) pH = 11,65 ;                      D) pH = 14,00 ;  
E) pH = 1,15 ;                      F) autre choix

**Question 2 :** Le pH de la solution  $S_2$  est :

- A) pH = 0,00 ;                      B) pH = 11,00 ;                      C) pH = 11,65 ;                      D) pH = 14,00 ;  
E) pH = 1,15 ;                      F) autre choix

**Question 3 :** Le pH de la solution  $S_3$  est :

- A) pH = 0,00 ;                      B) pH = 11,00 ;                      C) pH = 11,65 ;                      D) pH = 14,00 ;  
E) pH = 1,15 ;                      F) autre choix

**Question 4 :** le coefficient d'ionisation ( $\alpha$ , en %) de  $H_3A$  dans la solution  $S_3$  est :

- A) 1 ;                      B) 8 ;                      C) 80 ;                      D) 75 ;                      E) 20 ;                      F) autre choix

**Question 5 :** Pour obtenir une solution  $S_4$ , on introduit dans une fiole jaugée de 5 L, 0,5 mL de la solution  $S_3$  et on complète le volume jusqu'au trait de Jauge avec de l'eau distillée. Le pH de solution  $S_4$  est :

- A) pH = 4,00 ;                      B) pH = 3,10 ;                      C) pH = 8,00 ;                      D) pH = 0,00 ;  
E) pH = 11,00 ;                      F) autre choix

**Question 6 :** Le pH de 100 mL d'une solution  $S_5$  de  $N_3A$  millimolaire est :

- A) pH = 0,00 ;                      B) pH = 11,00 ;                      C) pH = 11,65 ;                      D) pH = 14,00 ;  
E) pH = 1,15 ;                      F) autre choix

**Question 7 :** Pour obtenir une solution  $S_6$ , on mélange 50 mL de la solution  $S_3$  et 50 mL de la solution  $S_2$ . Le pH de solution  $S_6$  est :

- A) pH = 4,80 ;                      B) pH = 2,20 ;                      C) pH = 7,30 ;                      D) pH = 7,00 ;  
E) pH = 9,80 ;                      F) autre choix.

**Questions 8 et 9 :** A partir de la solution  $S_3$ , on désire obtenir 300 mL d'une solution tampon de pH = 7,00 (solution  $S_6$ ).

**Question 8 :** Le rapport  $\frac{[acide]}{[base]}$  est :

- A) 0,5 ;                      B) 3 ;                      C) 2 ;                      D) 4 ;                      E) 5 ;                      F) autre choix

**Question 9 :** Le volume ( $V_b$ , en mL) de la solution  $S_2$  à ajouter à 300 mL la solution  $S_3$  pour avoir la solution  $S_6$  est :

- A)  $V_a = 150$  mL ;                      B)  $V_a = 300$  mL ;                      C)  $V_a = 400$  mL ;                      D)  $V_a = 30$  mL ;  
E)  $V_a = 100$  mL ;                      F) autre choix.

**Question 10 :** La masse (en mg) de soude à ajouter à 100 mL de la solution S<sub>1</sub> 100 fois diluée sans variation de volume, pour avoir une nouvelle solution à pH = 12 est :

- A) 80 ; B) 44 ; C) 10 ; D) 50 ; E) 20 ; F) autre choix.

**Oxydoréduction : Questions 11 à 17**

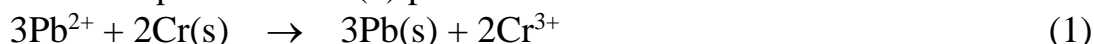
- **Potentiels standard d'électrode :**  $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr(s)}) = -0,74 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -0,4 \text{ V}$  ;

- **Masses atomiques (g.mol<sup>-1</sup>) :** **K = 39 ; Cr = 52 ; O = 16 ; H = 1**

**Questions 11 :** On plonge une lame de chrome dans une solution de sulfate de chrome (III) de concentration  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le potentiel pris par la lame de chrome est :

- A) -0,13 V ; B) -0,22 V ; C) -0,80 V ; D) 0,61 V ; E) 1,10 V ; F) autre choix

**Questions 12 à 14 :** Si on oppose à 25 °C les couples redox  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}$  et  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr(s)}$ , on réalise une pile qui utilise l'équation-bilan (1) pour son fonctionnement :



Dans les conditions suivantes :  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient une force électromotrice de  $\Delta E = 0,58 \text{ V}$

**Question 12 :** Le potentiel pris par l'électrode de plomb dans les conditions de l'expérience est :

- A) -0,13 V ; B) 0,80 V ; C) -0,80 V ; D) 0,61 V ; E) -0,22 V ; F) autre choix

**Question 13 :** Le potentiel standard d'électrode du couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}$  à 25 °C est égal à :

- A) 0,61 V ; B) -0,22 V ; C) 1,10 V ; D) -0,13 V ; E) -0,80 V ; F) autre choix

**Question 14 :** La force électromotrice standard de cette pile fonctionnelle vaut :

- A) -0,13 V ; B) -0,22 V ; C) -0,80 V ; D) 1,10 V ; E) 0,61 V ; F) autre choix

**Question 15 :** La constante d'équilibre de l'équation-bilan (1) à 25 °C est :

- A)  $K_{\text{éq}} = 10^{21}$  ; B)  $K_{\text{éq}} = 10^{35}$  ; C)  $K_{\text{éq}} = 10$  ; D)  $K_{\text{éq}} = 10^{-38}$  ; E)  $10^{61}$  ; F) autre choix.

**Questions 16 et 17 :** Dans un bécher, on mélange de l'éthanol et une masse m de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en milieu acide sulfurique.

**Question 16 :** Le bilan de la réaction qui se produit dans le bécher correspond à un transfert de :

- A) 12 électrons ; B) 15 électrons ; C) 10 électrons ; D) 4 électrons ;  
E) 3 électrons ; F) 6 électrons.

**Question 17 :** La masse (m) exprimée en milligramme (mg) de dichromate de potassium nécessaire pour oxyder  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'éthanol en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en milieu acide sulfurique est :

- A) 735 ; B) 98 ; C) 490 ; D) 100 ; E) 245 ; F) autre choix.

**Questions 18 à 20 :** réactions de précipitation

Données : produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  :  $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$ .

(Ag = 108 g.mol<sup>-1</sup> ; K = 39 g.mol<sup>-1</sup> ; Cr = 52 g.mol<sup>-1</sup> ; N = 14 g.mol<sup>-1</sup> ; O = 16 g.mol<sup>-1</sup>).

**Question 18 :** La solubilité (en mg.L<sup>-1</sup>) du chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ ) dans l'eau pure est :

- A) 11,6 ; B) 211,6 ; C)  $10^{-4}$  ; D) 83 ; E) 33,2 ; F) autre choix.

**Question 19 :** La concentration (en mg.L<sup>-1</sup>) des ions  $\text{Ag}^+$  dans l'eau pure est égale :

- A) 11,6 ; B) 211,6 ; C)  $10^{-4}$  ; D) 83 ; E) 33,2 ; F) autre choix.

**Question 20 :** Indiquer la proposition exacte par la lettre A et la proposition inexacte par la lettre B.

Si dans un bécher, on mélange 500 mL d'une solution de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) à  $194 \text{ mg.L}^{-1}$  et 500 mL d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) à  $170 \text{ mg.L}^{-1}$ , on observe la formation d'un précipité rouge brique de chromate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

**ECUE 2 : Exemple de grille des réponses .**

**QCM : questions 1 à 20. Indiquer la bonne réponse dans la grille ci-dessous par une des lettres : A, B, C, D, E ou F.**

**Réponse exacte + 1 ; réponse inexacte : - 1 ; pas de réponse : 0**

<b>Questions</b>	<b>Réponses</b>	<b>Questions</b>	<b>Réponses</b>
<b>1</b>		<b>11</b>	
<b>2</b>		<b>12</b>	
<b>3</b>		<b>13</b>	
<b>4</b>		<b>14</b>	
<b>5</b>		<b>15</b>	
<b>6</b>		<b>16</b>	
<b>7</b>		<b>17</b>	
<b>8</b>		<b>18</b>	
<b>9</b>		<b>19</b>	
<b>10</b>		<b>20</b>	