

# EXERCICES DE CHIMIE

TOME 1 (CHIMIE ORGANIQUE ET CINETIQUE)

Terminale **S**

Je suis fatiguée, il me  
faut du  $C_6H_8O_6$



# EXERCICES CORRIGES DE CHIMIE

TOME 1 (CHIMIE ORGANIQUE ET CINÉTIQUE)

## Terms



COURS  
D'EXCELLENCE

Cheickh Tidiane CISSE  
Abdou salam DIA  
Omar DIOP  
Papa NDIAYE  
Pierre SAGNA  
Théophile SENE

**COUVERTURE : Molécule de caféine (modèle éclaté)**

**La caféine est un constituant alimentaire agissant sur le comportement.**

**Le café, le thé et les boissons de type cola contiennent tous de la caféine.**

**La caféine est un alcaloïde, donc un poison potentiel, et plus précisément une xanthine neuro-stimulant et diurétique et plus précisément encore une triméthylxanthine.**

**L'administration de caféine à dose modérée améliore effectivement la motricité fine et la dextérité manuelle.**

**La caféine stimule, éveille, excite. Elle stimule les fonctions cérébrales (surtout le système nerveux central), dilate les vaisseaux coronaires et facilite la fonte des graisses**

**Par contre de fortes doses de caféine sont susceptibles de nuire au sommeil et/ou peuvent conduire à une intoxication. Ces symptômes sont l'insomnie, la nervosité, l'excitation.....**

Ce fas  
d'Exce  
Il renfe  
progra

volont  
cours  
Chaq  
-un b  
-une  
-une  
-une

deux

genr

Il es

-de l

app

-de

-de

Lors

par

laqu

Aye

n'ac

d'ab

que

« le

# Avant-propos

Ce fascicule est un des documents de base de travail des cours d'Excellence.

Il renferme des exercices très variés de CHIMIE bien adaptés au programme Sénégalais des classes de terminales S.

Nous avons insisté sur les exercices types de **BAC** et avons volontairement omis les exercices simples «de compréhension de cours».

Chaque chapitre comporte :

-un bref rappel du cours ;

-une rubrique intitulée « Avez-vous appris votre cours ? »

-une série d'exercices « type BAC » suivis de corrections ;

-une série d'exercices complémentaires (non corrigés).

Vous trouverez à la fin du fascicule quelques exercices du deuxième groupe. Il est bon d'avoir une idée assez claire des genres d'exercices donnés lors des épreuves du deuxième groupe.

Il est conseillé dans un premier temps ;

-de bien relire le cours et de vous tester avec la rubrique « Avez-vous appris votre cours ? »

-de reprendre les exercices de base traités en classe ;

-de faire les exercices indiqués par le professeur.

Lorsque vous aurez bien compris le cours et les exercices recommandés par le professeur, vous serez agréablement surpris par la facilité avec laquelle vous résolvez les autres exercices.

Ayez toujours en tête que vous ne réussirez rien de grand si vous n'acceptez pas de faire certains sacrifices et si vous ne comptez pas d'abord sur vous-même. Prenez la peine de bien réfléchir sur chaque question avant d'interpeller le professeur.

Méditez cette phrase de Thomas Alva Edison :

« le génie est fait de 1% d'inspiration et de 99% de transpiration ».

**Bonne année scolaire.**

# SOMMAIRE

Quelques groupes caractéristiques.....	7
I-ALCOOLS.....	9
II-AMINES.....	40
III-ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES .....	54
IV-CINETIQUE CHIMIQUE.....	84
V-FACTEURS CINETIQUES.....	130

<b>ANNEXE.....</b>	<b>151</b>
Epreuves du 2 <sup>e</sup> groupe ;	
Exemples de couples rédox ;	
Tableau de classification périodique des éléments ;	
Masses molaires atomiques).	

# Quelques groupes caractéristiques

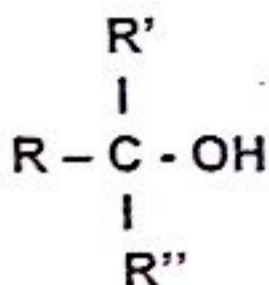
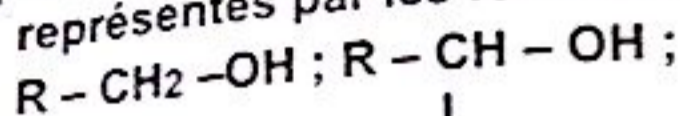
FAMILLES		GROUPES CARACTERISTIQUES	Formules générales
Amines		$\text{—NH}_2$ amine primaire $\text{—NH—}$ amine secondaire $\text{—N—}$ amine tertiaire $\text{—}$ <u>Groupe amine</u>	$\text{R—NH}_2$ $\text{R—NH—R'}$ $\text{R—N—R'}$ $\text{—}$ $\text{R''}$
	Alcools	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ alcool primaire	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R—C—OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ alcool primaire
		$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—OH} \\   \\ \text{—} \end{array}$ alcool secondaire	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R—C—OH} \\   \\ \text{R'} \end{array}$ alcool secondaire
$\begin{array}{c} \text{—} \\   \\ \text{—C—OH} \\   \\ \text{—} \end{array}$ alcool tertiaire <u>Groupe hydroxyle</u>		$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R—C—OH} \\   \\ \text{R''} \end{array}$ alcool tertiaire	
Composés carbonylés	Aldéhydes	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C=O} \\   \\ \text{—} \end{array}$ <u>Groupe carbonyle</u>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R—C=O} \\   \\ \text{—} \end{array}$
	Cétones	$\begin{array}{c} \text{—} \\   \\ \text{—C=O} \\   \\ \text{—} \end{array}$ Groupe carbonyle	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R'—C=O} \\   \\ \text{R et R' \neq H} \end{array}$

Acides carboxyliques	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ <p>Groupe carboxyle</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$
Esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{O} - \end{array}$ <p>Groupe ester</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{R}' \\ \text{R}' \neq \text{H} \end{array}$
Chlorures d'acyle	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{Cl} \end{array}$
Amides	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Amide non substitué</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{NH} - \end{array}$ <p>Amide N-substitué</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{N} - \\   \\ \text{R}'' \end{array}$ <p>Amide N,N-substitué</p> <p><u>Groupe amide</u></p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{NH} - \text{R}' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{N} - \text{R}' \\   \\ \text{R}'' \end{array}$ <p>R' et R'' ≠ H</p>
Anhydrides d'acide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \end{array}$ <p>Groupe anhydride d'acide</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{R}' \end{array}$

# ALCOOLS

Les monoalcools aliphatiques à chaîne carbonée saturée ont pour formule  $C_nH_{2n+1}-OH$

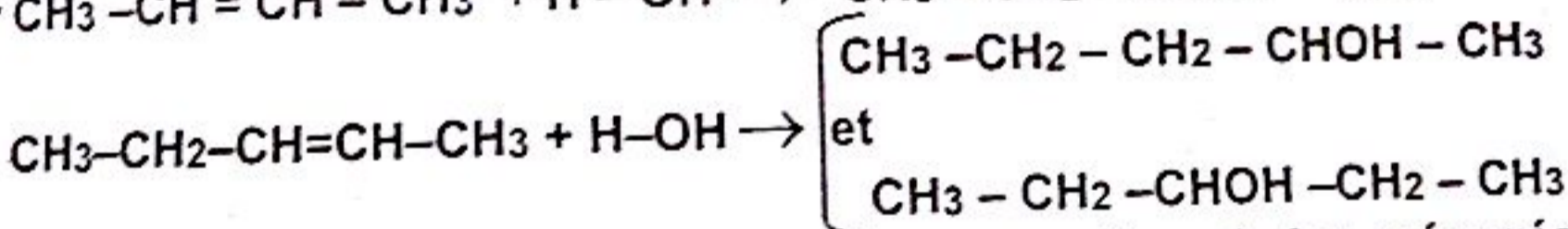
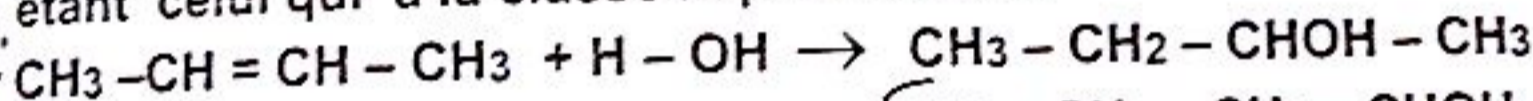
Il existe 3 classes d'alcools : les alcools primaires, secondaires et tertiaires :  
Les alcools primaires, secondaires et tertiaires peuvent être représentés par les formules générales respectives



Les alcools peuvent être obtenus par action de l'eau sur un alcène

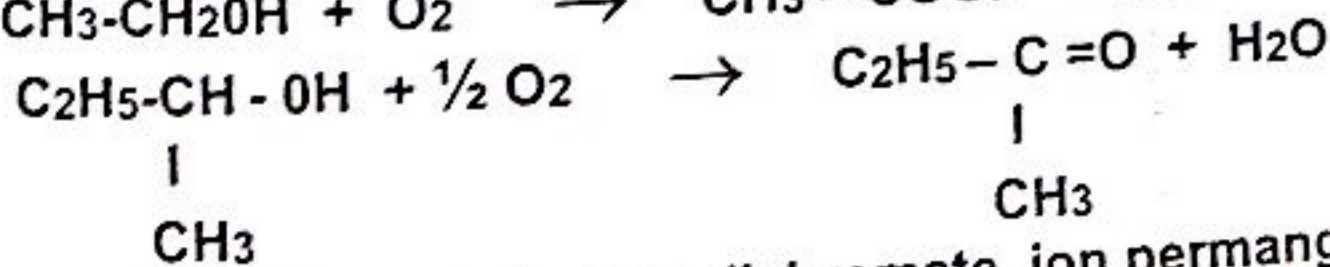
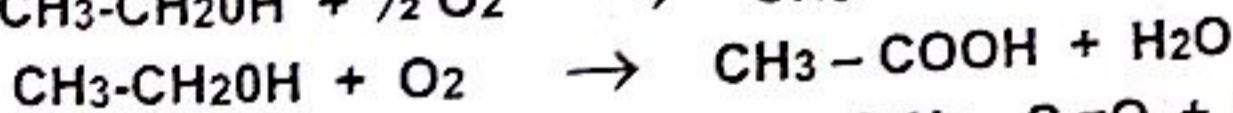
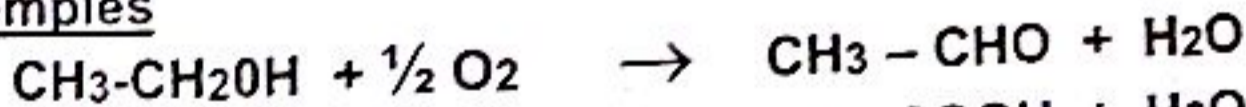
L'addition d'eau sur un alcène « symétrique » conduit à la formation d'un alcool.

L'addition d'eau sur un alcène « dissymétrique » conduit à priori à la formation de deux alcools isomères, l'alcool majoritaire étant celui qui a la classe la plus élevée.



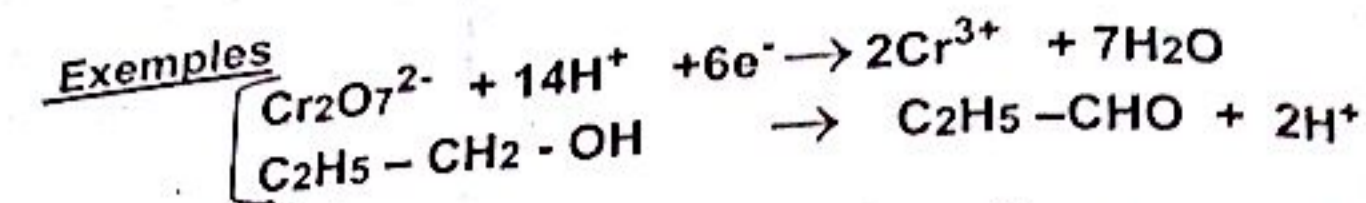
Les alcools tertiaires ne subissent pas l'oxydation ménagée. Les alcools primaires et secondaires par contre peuvent subir l'oxydation ménagée. Cette oxydation peut être réalisée - par le dioxygène en milieu gazeux.

## Exemples

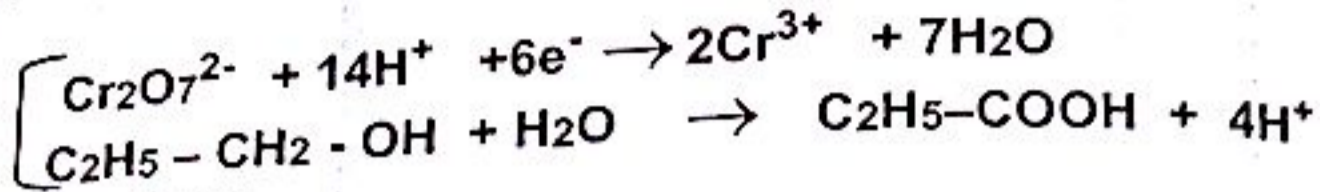
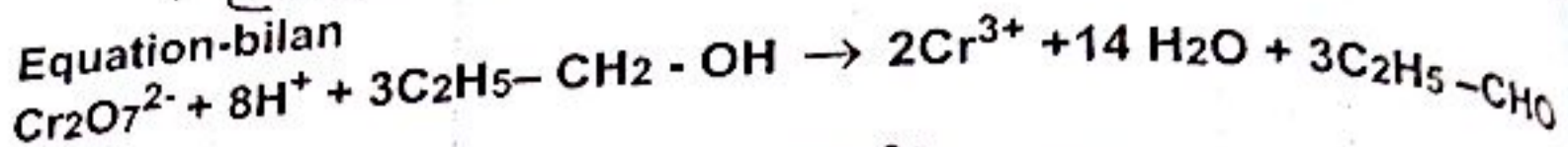


- par les oxydants usuels (ion dichromate, ion permanganate en milieu acide ...) en solution aqueuse.  
L'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et un acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès.  
L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone.

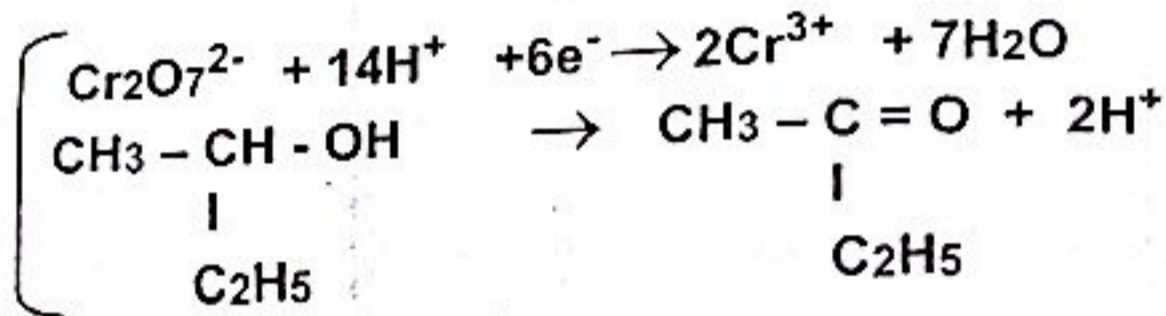
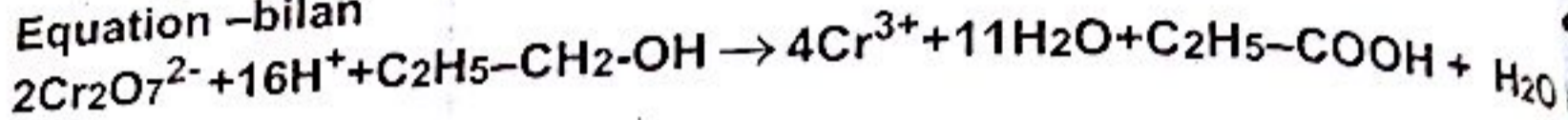
Exemples



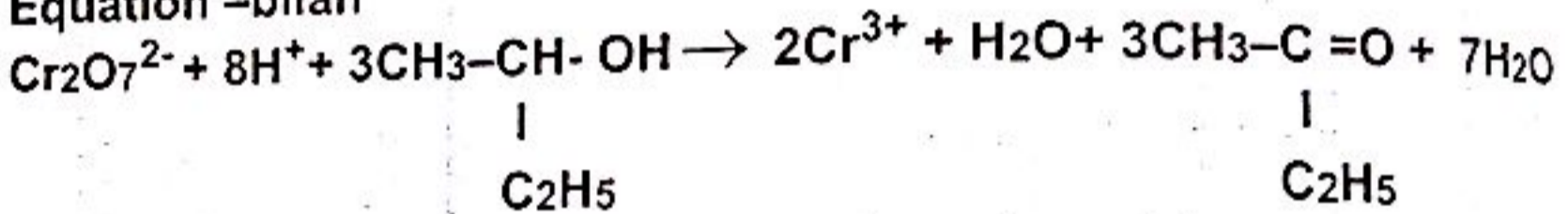
Equation-bilan



Equation -bilan



Equation -bilan

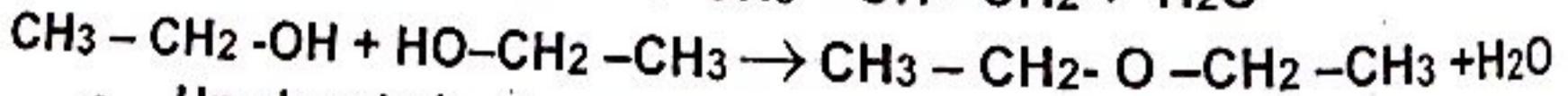
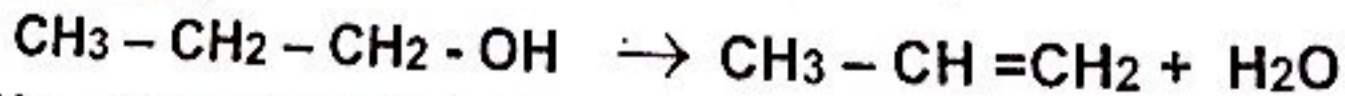


• La deshydratation d'un alcool peut conduire soit à la formation d'un alcène, soit à la formation d'un éther-oxyde. Dans le premier cas, on parle de **deshydratation intramoléculaire**, dans le deuxième cas de **deshydratation intermoléculaire**.

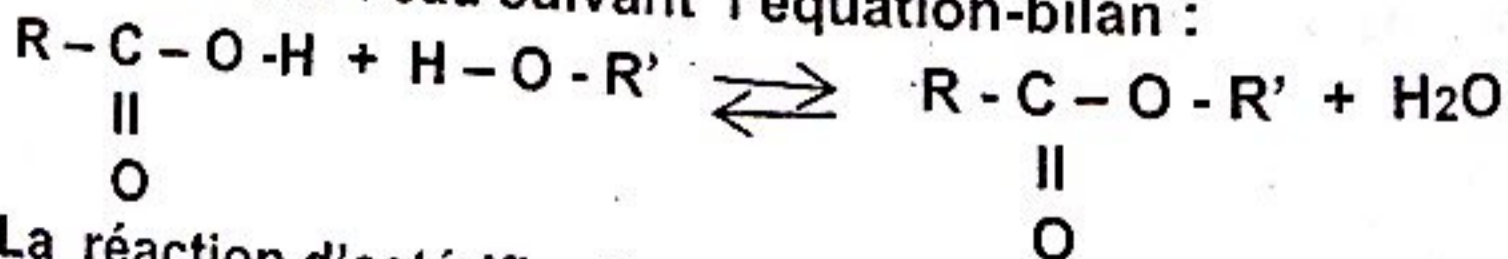
Lors de la deshydratation intramoléculaire, la molécule d'eau est obtenue à partir du groupe hydroxyle de l'alcool et d'un hydrogène porté par un carbone voisin.

Lors de la deshydratation intermoléculaire, la molécule d'eau est obtenue à partir des deux groupes hydroxyle.

Exemples



• Un alcool réagit avec un acide carboxylique pour former un ester et de l'eau suivant l'équation-bilan :



La réaction d'estérification est une réaction **réversible**. Elle est limitée par la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester.



a-) Donner la classe de CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - OH

b-) Le nom de l'acide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

a-) L'acide dont on part.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

l'acide d-

a-

E-

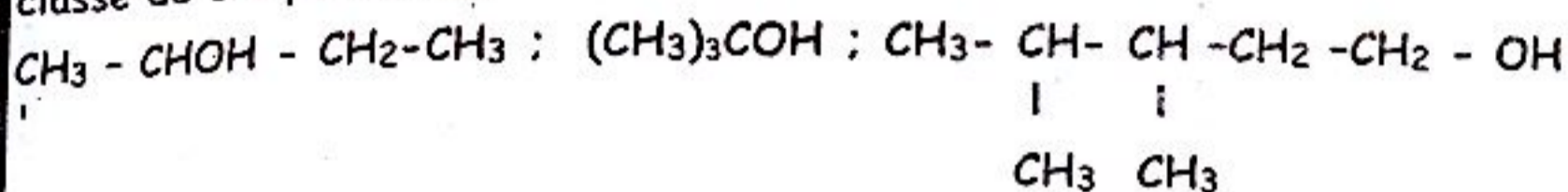
F-



Avez-vous appris votre cours



a-) Donner les noms des alcools dont les formules suivent. Préciser la classe de chaque alcool.



b-) Le propan-2-ol réagit sur le permanganate de potassium en milieu acide.

Ecrire les demi-équations relatives aux deux couples rédox.

Ecrire l'équation-bilan.

a-) L'action de l'eau sur le propène donne un mélange de deux alcools dont l'un est majoritaire.

Ecrire les formules de ces alcools.

Ecrire l'équation-bilan traduisant l'action de chacun de ces alcools sur l'acide méthylpropanoïque.

d-) Un ester a pour masse molaire  $M=88$  g/mol. Il est obtenu par action d'un acide à chaîne carbonée saturée sur le méthanol.

Ecrire la formule brute de l'ester.

Ecrire la formule semi-développée de cet ester.

e-) On mélange 50 mL de solution de propan-2-ol de concentration 0,5 mol/L avec 40 mL de solution de dichromate de potassium de concentration 0,4 mol/L.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit.

Préciser le réactif en défaut.

f-) Un composé organique A réagit avec la DNPH et le réactif de Schiff, il est obtenu par action du permanganate de potassium en milieu acide sur un alcool B de masse molaire 74 g/mol.

La chaîne carbonée de l'alcool B est ramifiée.

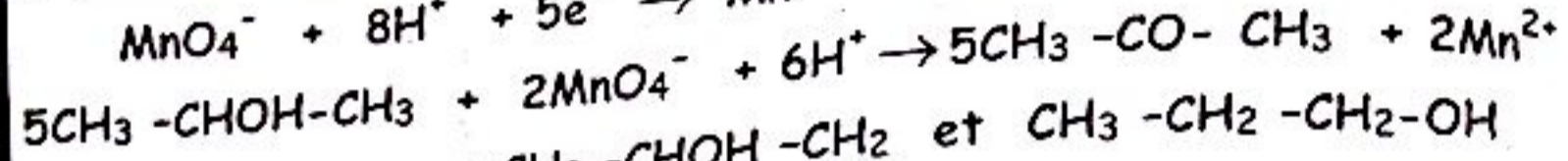
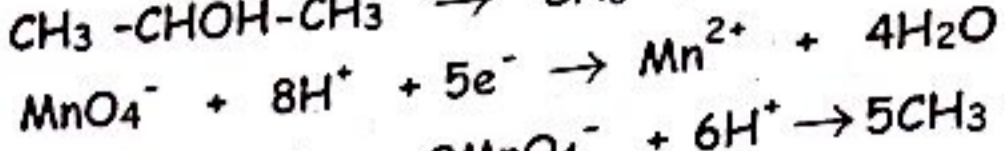
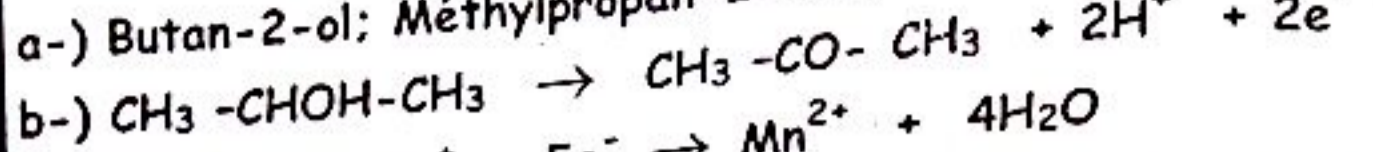
Ecrire les formules semi-développées de B et A.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction traduisant l'action du permanganate sur A.

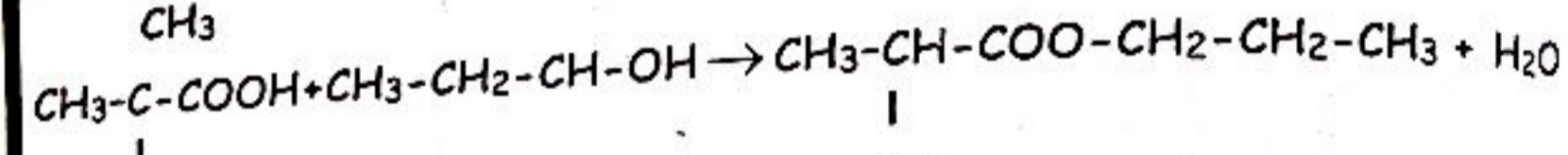
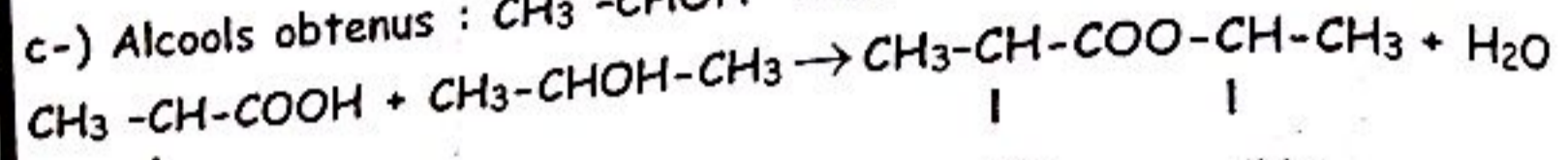
# REponses



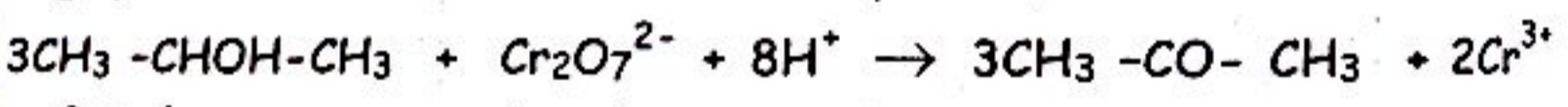
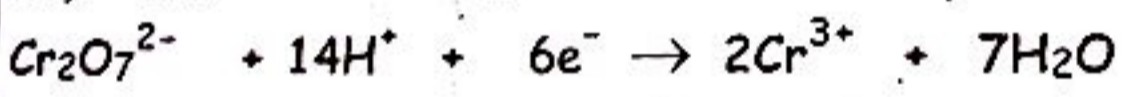
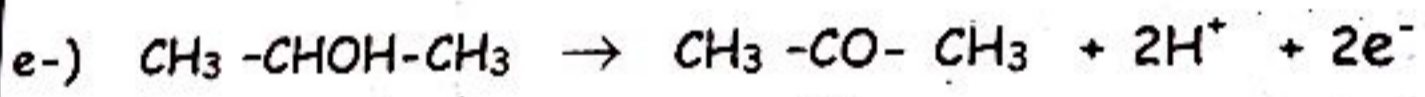
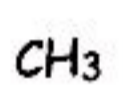
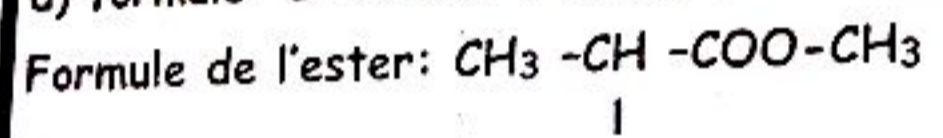
a-) Butan-2-ol; Méthylpropan-2-ol; 3,4-diméthylbutan-1-ol.



c-) Alcools obtenus :  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$



d) formule de l'ester :  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ;  $M=88 = 14n + 32 \Rightarrow n = 4$



3 mol

1 mol

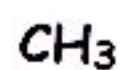
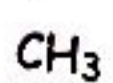
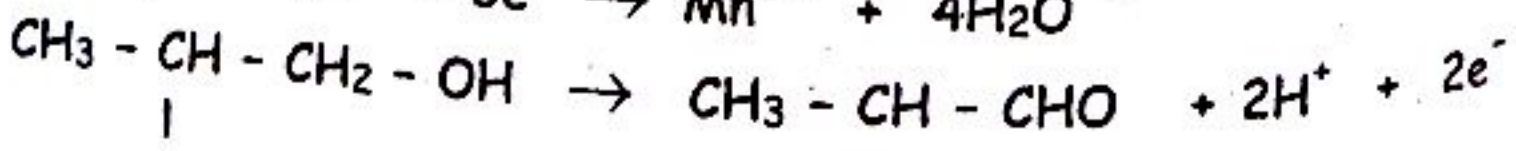
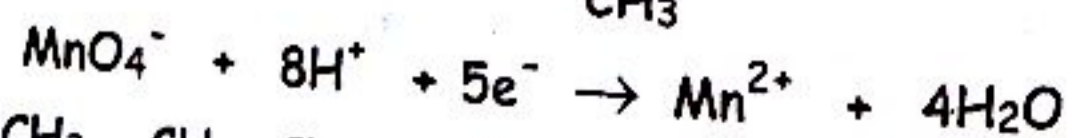
$2.10^{-2}$  mol

$1,6.10^{-2}$  mol

$\frac{1,6.10^{-2}}{1} > \frac{2.10^{-2}}{3}$  : L'alcool est en excès.

f-) A est un aldéhyde ; B est un alcool de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

B est un alcool primaire, sa chaîne est ramifiée, sa formule semi-développée est  $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$



Un mono  
Trouver  
Ecrire l  
La comb  
aturé a né  
-) Un mon  
rouver sa  
analyse  
t d'oxygè  
augment  
augment  
la densité  
1-) Détern  
2) Trouve  
3-) Trouve  
Schiff.  
**3**  
1-) On di  
Ecrire les  
2-) L'un  
ndmmer  
3-) Par l  
C2 qui c  
Nomme  
compos  
**4**  
1-) On  
CaC2.  
Quelle  
10 litre  
2-) On  
précéc  
Ecrire  
Calcul  
de 80°  
3-) On  
jusqu'  
Quel e  
**5**  
Deux

Un monoalcool saturé a pour masse molaire  $M = 88 \text{ g/mol}$ .

Trouver sa formule brute.

Ecrire les formules développées correspondantes.

La combustion complète dans du dioxygène de  $0,10 \text{ mol}$  d'un monoalcool saturé a nécessité  $13,5 \text{ litres}$  de dioxygène, volume mesuré dans les CNTP.

Trouver la formule brute de l'alcool.

2.) Un monoalcool saturé renferme en masse  $26,7\%$  d'oxygène. Trouver sa masse molaire. Trouver sa formule brute.

3.) Analyse d'un composé (S) de masse  $1,16 \text{ g}$  constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène a donné les résultats suivants :

augmentation de masse des tubes à potasse :  $2,64 \text{ g}$ ,

augmentation de masse des tubes à ponce sulfurique :  $1,08 \text{ g}$ .

La densité de vapeur du composé est  $d = 2,00$ .

1-) Déterminer la composition centésimale massique de la substance.

2) Trouver sa formule brute.

3-) Trouver sa formule semi-développée sachant qu'il réagit avec le réactif de Schiff.

**3**

1-) On dispose de 2 alcènes : le but-1-ène et le but-2-ène.

Ecrire les formules développées correspondantes.

2-) L'un des deux existe sous 2 configurations différentes. Les représenter et les nommer.

3-) Par hydratation du but-1-ène, on obtient un mélange de 2 composés C1 et C2 qui ont la même fonction chimique.

Nommer cette fonction chimique et écrire la formule semi-développée de chaque composé.

**4**

1-) On veut préparer de l'acétylène par action de l'eau sur le carbure de calcium  $\text{CaC}_2$ .

Quelle est la masse de carbure de calcium qu'il faut utiliser si on désire obtenir  $10 \text{ litres}$  d'acétylène, volume mesuré dans les CNTP. ?

2-) On réalise en présence de catalyseur l'addition d'eau sur l'acétylène obtenu précédemment.

Ecrire l'équation de la réaction.

Calculer la masse du produit obtenu sachant que le rendement de la réaction est de  $80\%$ .

3-) On ajoute de la liqueur de Fehling sur le composé obtenu et on chauffe jusqu'à l'apparition d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Quel est l'autre produit obtenu ? Ecrire l'équation -bilan de la réaction.

**5**

Deux isomères de masse molaire moléculaire  $72 \text{ g/mol}$  réagissent avec la DNPH.

- 1-) Déterminer le groupe fonctionnel et les formules brutes de ces composés sachant que ceux-ci n'ont qu'un groupe fonctionnel et que la chaîne carbonée ne présente que des simples liaisons carbone-carbone.
- 2-) Donner les formules développées des isomères possibles.
- 3-) Quelles sont les réactions chimiques envisageables pour identifier les différents groupements fonctionnels des isomères ? (Préciser les réactions en citant les réactifs et les produits sans écrire les équations-bilans).

6

- 1-) Un alcène a pour formule brute  $C_4H_8$ .  
Ecrire les formules développées des isomères possibles.
- 2-) On dispose d'un de ces isomères. Afin de l'identifier, on réalise son hydratation. Donner la formule du ou des alcools susceptibles d'être obtenus à partir de chaque isomère.
- 3) L'expérience montre que l'on obtient 2 alcools A et B de classes différentes ; que peut-on déduire de ce renseignement ?
- 4-) Bien que A soit en quantité nettement inférieure à celle de B, une méthode physique appropriée permet de les séparer. On réalise l'oxydation ménagée de A et B avec une faible quantité d'un oxydant approprié ; seul A s'oxyde et donne un nouveau composé A' qui donne un test positif à la DNPH et le réactif de Schiff. A l'aide de ces renseignements, identifier l'isomère de l'alcène dont il est question. Donner la formule développée et le nom de A'.

7

Un corps A a pour formule brute  $C_5H_{10}O$ .  
On réalise les 3 réactions suivantes.

- 1) A donne un précipité jaune avec la DNPH. Que dire de A ?
- 2) A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal (celui-ci contient l'ion diaminoargent  $Ag(NH_3)_2^+$ ). Que dire de A ?
- 3) Par oxydation par une solution de permanganate de potassium en milieu acide, il se forme l'acide 2-méthylbutanoïque.  
En déduire la formule développée de A  
Donner le nom de A.

8

- 1-) Un composé organique A de masse molaire 88 g/mol contient en masse environ : 68,2% de carbone ; 13,6% d'hydrogène et 18,2% d'oxygène.
- a) Déterminer les masses approximatives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans une mole du composé A.
  - b) Ecrire la formule brute du composé A.
- 2-) Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. Montrer qu'il existe 5 formules développées possibles pour A.  
On nommera les différents isomères ainsi trouvés.
- 3-) On fait subir à A une oxydation ménagée qui conduit à un composé B. B réagit avec la DNPH pour donner un précipité jaune de 2,4-dinitro-phénylhydrazone.  
Pourquoi cette réaction ne permet-elle pas de déterminer sans ambiguïté la formule développée de A ?

4-) Le composé B ne réagit pas sur la constatation permet de lever l'ambiguïté précédente. Donner les formules développées des corps A et B.

**9**

Un ester est obtenu par action de l'action éthanoïque sur un alcool saturé. L'analyse de l'ester obtenu montre qu'il renferme en masse 31,4% d'oxygène.

- 1-) Déterminer la masse molaire de l'ester.
- 2-) Trouver la formule brute de l'alcool utilisé.
- 3-) Donner les formules et les noms des alcools correspondant à cette formule brute.
- 4) Par quelles propriétés peut-on distinguer ces différents alcools ? Décrire les expériences qu'il est nécessaire d'effectuer et écrire les formules développées des produits formés par transformation de ces alcools.

**10**

Soient 3 flacons contenant chacun une solution aqueuse d'alcool. On sait que ces alcools ont la même formule brute, une seule fonction alcool, et qu'ils appartiennent à des classes différentes.

1-) Dans une première étape, on cherche à déterminer la classe de ces alcools. Pour cela, on dispose d'une solution de dichromate de potassium acidifiée, de bleu de bromothymol, de 2,4-DNPH, de liqueur de Fehling, de nitrate d'argent ammoniacal.

Quels tests proposez-vous de faire pour déterminer la classe de ces 3 alcools ?

2-) Après avoir identifié le flacon contenant l'alcool primaire, on réalise l'expérience suivante :

On oxyde 2,2 g d'alcool primaire avec un excès d'oxydant. L'acide obtenu est dosé : à l'équivalence, on a versé 25 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire volumique  $C = 1,0 \text{ mol/L}$ .

En déduire la masse molaire de l'alcool et sa formule brute.

3-) Donner une formule développée possible pour chacun des 3 alcools et préciser leur nom et leur classe.

**11**

1-) Montrer que l'hydratation du 2-méthylbut-1-ène en présence d'acide sulfurique conduit théoriquement à la formation de deux alcools.

2-) Comparer l'action du dichromate de potassium en milieu acide sur chacun de ces alcools. Ecrire les équations des réactions possibles.

3-) Pour préciser lequel de ces alcools est essentiellement obtenu, on procède aux expériences suivantes :

a-) Dans un tube scellé et chauffé, on mélange 0,05 mole de cet alcool avec 50 ml d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $C = 1 \text{ mol/L}$ . Que peut-on dire de la réaction qui se produit ?

b-) Au bout de quelques jours, on analyse le contenu du tube à l'aide d'une solution de soude de concentration molaire  $C' = 5 \text{ mol/l}$  en présence de phénolphthaléine. Le virage se produit par un volume de soude de 9,52 mL. Comparer le nombre de moles d'alcool ayant réagi avec le nombre de moles d'alcool introduit au départ.

4-) Le composé B ne réagit pas sur la liqueur de Fehling. Montrer que cette constatation permet de lever l'ambiguïté précédente.  
Donner les formules développées des corps A et B.

### 9

Un ester est obtenu par action de l'action éthanoïque sur un alcool saturé. L'analyse de l'ester obtenu montre qu'il renferme en masse 31,4% d'oxygène.

- 1-) Déterminer la masse molaire de l'ester.
- 2-) Trouver la formule brute de l'alcool utilisé.
- 3-) Donner les formules et les noms des alcools correspondant à cette formule brute.
- 4) Par quelles propriétés peut-on distinguer ces différents alcools ?  
Décrire les expériences qu'il est nécessaire d'effectuer et écrire les formules développées des produits formés par transformation de ces alcools.

### 10

Soient 3 flacons contenant chacun une solution aqueuse d'alcool. On sait que ces alcools ont la même formule brute, une seule fonction alcool, et qu'ils appartiennent à des classes différentes.

- 1-) Dans une première étape, on cherche à déterminer la classe de ces alcools. Pour cela, on dispose d'une solution de dichromate de potassium acidifiée, de bleu de bromothymol, de 2,4-DNPH, de liqueur de Fehling, de nitrate d'argent ammoniacal.

Quels tests proposez-vous de faire pour déterminer la classe de ces 3 alcools ?

- 2-) Après avoir identifié le flacon contenant l'alcool primaire, on réalise l'expérience suivante :

On oxyde 2,2 g d'alcool primaire avec un excès d'oxydant. L'acide obtenu est dosé : à l'équivalence, on a versé 25 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de concentration molaire volumique  $C = 1,0 \text{ mol/L}$ .

En déduire la masse molaire de l'alcool et sa formule brute.

- 3-) Donner une formule développée possible pour chacun des 3 alcools et préciser leur nom et leur classe.

### 11

- 1-) Montrer que l'hydratation du 2-méthylbut-1-ène en présence d'acide sulfurique conduit théoriquement à la formation de deux alcools.

- 2-) Comparer l'action du dichromate de potassium en milieu acide sur chacun de ces alcools. Ecrire les équations des réactions possibles.

- 3-) Pour préciser lequel de ces alcools est essentiellement obtenu, on procède aux expériences suivantes :

a-) Dans un tube scellé et chauffé, on mélange 0,05 mole de cet alcool avec 50ml d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $C = 1 \text{ mol/L}$ .

Que peut-on dire de la réaction qui se produit ?

b-) Au bout de quelques jours, on analyse le contenu du tube à l'aide d'une solution de soude de concentration molaire  $C' = 5 \text{ mol/l}$  en présence de phénolphtaléine. Le virage se produit par un volume de soude de 9,52 mL.

Comparer le nombre de moles d'alcool ayant réagi avec le nombre de moles d'alcool introduit au départ.

Préciser le nom et la classe de l'alcool.

Données : Pour un mélange équimolaire acide éthanoïque - alcool, la limite de réaction est de l'ordre de 66% pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et inférieur à 10% pour un alcool tertiaire

## 12

Afin d'identifier un alcool, on réalise une série de tests expérimentaux.

1-) L'alcool est déshydraté, on obtient un alcène gazeux. La combustion complète de 10 mL de l'alcène, réalisée en présence de dioxygène dans un eudiomètre, produit 30 mL de dioxyde de carbone, les volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Quelle est la formule brute de l'alcool ? Son identification est-elle réalisée ? Justifier la réponse.

2-) L'alcool subit maintenant une oxydation ménagée par le dichromate de potassium en milieu acide. Le produit principal de l'oxydation réagit avec la DNPH d'une part, et avec la liqueur de Fehling d'autre part.

a-) Quelle est celle des deux réactions qui permet de préciser la classe de l'alcool ?

b-) Donner le nom de l'alcool.

c-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de cet alcool par les ions dichromate.

## 13

On se propose de vérifier le degré d'alcool indiqué sur l'étiquette d'une bouteille de vin, soit 9,5°. Le degré d'alcool d'un vin est égal au nombre de millilitres d'éthanol pur contenus dans 100 mL de vin. On procède aux opérations suivantes :

**Manipulation :**

**Distillation :** en distillant 100 mL de vin, on obtient dans une fiole de 1000 mL un liquide incolore qui contient tout l'éthanol du vin à analyser et on complète jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillée, soit A cette solution mère.

**Dosage :**

- **première étape :** dans  $V_1 = 10$  mL de la solution A, on ajoute  $V_2 = 20$  mL de solution de dichromate de potassium de concentration molaire  $C_2 = 0,1$  mol/L, préalablement acidifiée. La quantité d'ions dichromate est telle que ces ions soient en excès par rapport à l'éthanol. Tout l'alcool est alors oxydé en acide.
- **deuxième étape :** on dose l'excès d'ions dichromate, à l'aide d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration  $C_3 = 0,6$  mol/L et à l'aide d'un indicateur coloré approprié. Le volume versé de solution de sulfate de fer à l'équivalence est  $V_3 = 9,5$  mL.

**Questions.**

1-) Première étape :

- Quelle masse de dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  a-t-il fallu dissoudre par litre de solution de dichromate de potassium ?
- Ecrire les demi-équations et l'équation-bilan de la réaction de la première étape.

- 2-) Deuxième étape
- Faire un schéma annoté du dispositif de dosage : on précisera le nom de la verrerie et le nom des solutions.
  - Calculer le nombre de moles d'ions dichromate dosés par les ions fer (II) lors de la deuxième étape.
- 3-) a-) Calculer le nombre de moles d'éthanol présentes dans le volume  $V_1$  de la solution mère.
- b-) En déduire le degré réel d'alcool de ce vin.
- On donne : masse volumique de l'éthanol =  $0,79 \text{ g/cm}^3$

**14**

- 1-) On dispose d'un mélange de propan-1-ol (noté A) et de propan-2-ol (noté B) dont la masse totale est de 18,00g. Ecrire les formules développées des deux alcools. Préciser leur classe.
- 2-) On procède à l'oxydation ménagée de ce mélange en milieu acide par une solution aqueuse de dichromate de potassium en excès. On admet que A ne donne que l'acide C, B donne D.
- Ecrire les formules semi-développées de C et D. Les nommer.
  - Quels tests permettent de caractériser la fonction chimique de D sans ambiguïté ?
  - Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction de A en C.
- 3-) On sépare C et D par un procédé convenable. On dissout C dans l'eau et on complète à 100 mL. On prélève 10 mL de la solution obtenue que l'on dose par une solution de soude à 1,00 mol/L.
- L'équivalence acido-basique est atteinte quand on a versé 11,3 mL de soude. Déterminer la composition du mélange initial.
- On admettra que les réactions d'oxydation de A et B sont totales.

**15**

- 1-) Les alcools peuvent être deshydratés en présence d'acide sulfurique. La réaction conduit à la formation d'un alcène, elle correspond à l'élimination du groupe hydroxyle  $-OH$  et d'un atome d'hydrogène H sur l'atome de carbone voisin du carbone fonctionnel.
- Ecrire la formule et donner le nom des alcènes obtenus par deshydratation des alcools suivants :

- butan-2-ol.
- butan-1-ol.
- 2-méthylbutan-2-ol.
- 3-méthylpentan-3-ol.

NB : Dans certains cas la réaction peut conduire à un mélange de plusieurs produits. Pourquoi ?

- 2-) Parmi les alcènes précédents, quels sont ceux qui présentent une possibilité d'isomérisation Z-E ?

**16**

- 1-) Quelle est la formule générale d'un alcool dérivant d'un alcane à  $n$  atomes de carbone ?
- 2-) L'analyse d'un alcool A indique les pourcentages en masse suivantes :
- C : 64,85% ; H : 13,51%.

En déduire la formule brute de A ;

Donner les formules semi-développées et les noms de tous les alcools isomères  
Est-il nécessaire pour établir la formule brute de A, de connaître les pourcentages  
fournis ?

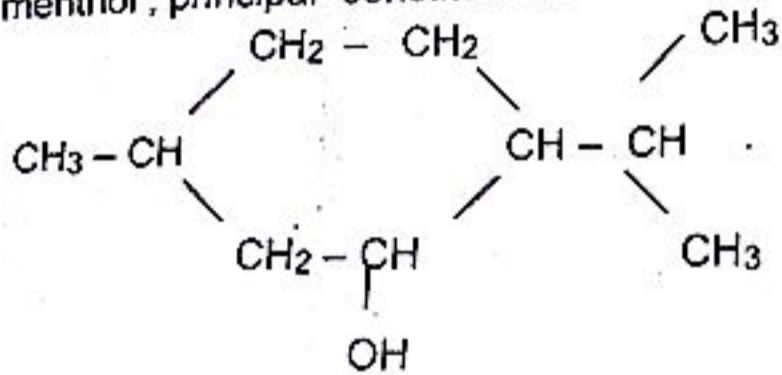
3-) L'oxydation ménagée de A, par une solution acidifiée de dichromate de  
potassium donne un corps B qui fait rosir le réactif de Schiff et qui forme un  
précipité jaune avec la DNPH.

Lorsqu'on fait passer les vapeurs de l'alcool A sur de l'alumine  $Al_2O_3$  à  $300^\circ C$ ,  
observe la formation d'un alcène ramifié

Peut-on déterminer avec certitude la formule semi-développée de A ?

17

Le menthol, principal constituant de l'arôme de menthe a pour formule



1-) Quel est le nom systématique du menthol ?

2-) Quel est le produit d'oxydation du menthol ? Ecrire l'équation -bilan de la  
réaction de l'ion permanganate en milieu acide sur le menthol.

Le produit obtenu donne-t-il un test positif avec la DNPH. ?

3-) A partir de 90g de menthol on a obtenu par action de l'ion permanganate 75g  
de produit. Quel est le rendement de la réaction ?

18

On donne la réaction  $CH_3COOH + C_2H_5-OH \rightleftharpoons CH_3-COO-C_2H_5 + H_2O$

1-) Trouver la composition du mélange à l'équilibre si on part initialement d'une  
mole d'acide et d'une mole d'alcool sachant que la constante d'équilibre relative  
aux concentrations molaires est  $K_c = 4$ .

2-) Trouver la composition du mélange à l'équilibre si on part initialement d'une  
mole d'acide et de 10 moles d'alcool.

Trouver le pourcentage de moles d'acide estérifiées et le pourcentage de moles  
d'alcool estérifiées.

3-) Calculer la quantité d'acide qu'il faut utiliser au départ avec une mole d'alcool  
si on désire faire disparaître l'alcool à 99%

19

On réalise la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction..

2-) Si on part d'une mole d'ester et d'une mole d'eau, on obtient à l'équilibre  $1/3$  de  
mole d'acide. Calculer la constante d'équilibre  $K_c$  relative à l'équilibre.

3-) On part maintenant initialement d'une mole d'ester. Quelle est la quantité d'eau  
qu'il faut utiliser pour que l'ester soit transformé à 99% ?

On admet que la constante d'équilibre garde la même valeur que  
précédemment.

20

1-) Ecrire la f

2-) On fait ré

Ecrire l'équat

3-) On fait ré

$R_2 - COOH$

Quelles son

obtenir ?

Combien y

3-) On fait r

$R_2 - COOH$

Combien de

21

Pour déterm

soumet à l

vin et une

distillat D

et les sub

Le distillat

A 10 cm

potassium

que l'oxy

Puis, on v

diode lib

concentra

1-) Ecrire

- l'éthan

- les ion

- le diio

2-) Calc

3-) Calc

On don

- masse

- le deg

conten

- Les c

$1/2 / 1'$  ;

## 20

1-) Ecrire la formule semi-développée du propane-1,2,3-triol (glycérol).  
2-) On fait réagir un acide carboxylique  $R-COOH$  sur le propane-1,2,3-triol.  
Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3-) On fait réagir le glycérol avec un mélange d'acides  $R_1-COOH$  et  $R_2-COOH$ .

Quelles sont les formules semi-développées des triglycérides que l'on peut obtenir ?

Combien y a-t-il d'isomères comportant deux groupes  $R_1$  et un groupe  $R_2$  ?

3-) On fait réagir le glycérol avec un mélange d'acides  $R_1-COOH$ ,  $R_2-COOH$  et  $R_3-COOH$ .

Combien de triglycérides différents peut-on obtenir ? Ecrire leurs formules.

## 21

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, on réalise le dosage suivant : on soumet à la distillation un mélange formé par une prise d'essai de  $50 \text{ cm}^3$  de vin et une solution d'hydroxyde de sodium ; on recueille les premiers  $50 \text{ cm}^3$  de distillat D. Dans ces conditions ce distillat contient la totalité de l'éthanol du vin et les substances réductrices autres que l'éthanol sont éliminées.  
Le distillat D, dilué 10 fois, donne une solution S.

A  $10 \text{ cm}^3$  de la solution S, on ajoute  $25 \text{ cm}^3$  d'une solution de dichromate de potassium de concentration  $8,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et on laisse réagir 45 min de façon que l'oxydation de l'éthanol soit complète.

Puis, on verse une solution d'iodure de potassium KI en excès : pour décolorer le diiode libéré, il faut  $11,2 \text{ cm}^3$  d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $0,5 \text{ mol/L}$ .

1-) Ecrire les équations -bilan des réactions d'oxydoréduction entre :

- l'éthanol et les ions dichromate en milieu acide ;
- les ions iodure et les ions dichromate ;
- le diiode et les ions thiosulfate..

2-) Calculer la concentration molaire de l'éthanol dans la solution S puis dans D.

3-) Calculer le degré alcoolique du vin.

On donne :

- masse volumique de l'éthanol :  $789 \text{ kg/m}^3$  ;

- le degré alcoolique du vin est égal au nombre de litres d'éthanol pur contenu dans 100 litres de vin .

- Les couples mis en jeu sont  $CH_3COOH/CH_3-CH_2OH$  ;

$I_2/I^-$  ;  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

# EXERCICES COMPLEMENTAIRES



## C22

1-) Le dichromate de potassium en solution sulfurique est oxydant par ses ions dichromate.

a-) Ecrire la demi-équation électronique correspondante.

b-) Calculer la concentration des ions dichromate dans une solution A contenant 44,13 g par litre de dichromate de potassium.

On donne : masse molaire du dichromate de potassium = 294,2 g.

2-) Les ions fer (II) se transforment en ions fer (III) par oxydation en milieu sulfurique.

a-) Ecrire la demi-équation électronique correspondante.

b-) Quelle est la concentration des ions fer (II) dans une solution B de sel de Mohr contenant 117,54 g de sel par litre.

La formule du sel de Mohr est  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; sa masse molaire est 391,8 /mol

c-) Ecrire l'équation d'oxydoréduction traduisant l'oxydation des ions fer (II) par les ions dichromate en milieu sulfurique.

3-) L'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate en milieu sulfurique aboutit à sa transformation totale en acide éthanoïque. On se propose de déterminer par cette méthode le titre alcoolique d'un vin (solution C).

On effectue un dosage dit en retour : 10 mL d'une solution C' obtenue par dilution au 1/10 de la solution à titrer C sont traités par 20 mL de solution A additionnée de 20 mL d'acide sulfurique.

On obtient 50 mL d'une solution S.

Le titrage des ions dichromate restant, après réaction, dans S nécessite 32,4 mL de la solution B.

a-) Ecrire la demi-équation électronique correspondant à l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.

b-) Ecrire l'équation-bilan d'oxydoréduction traduisant l'action des ions dichromate sur l'éthanol.

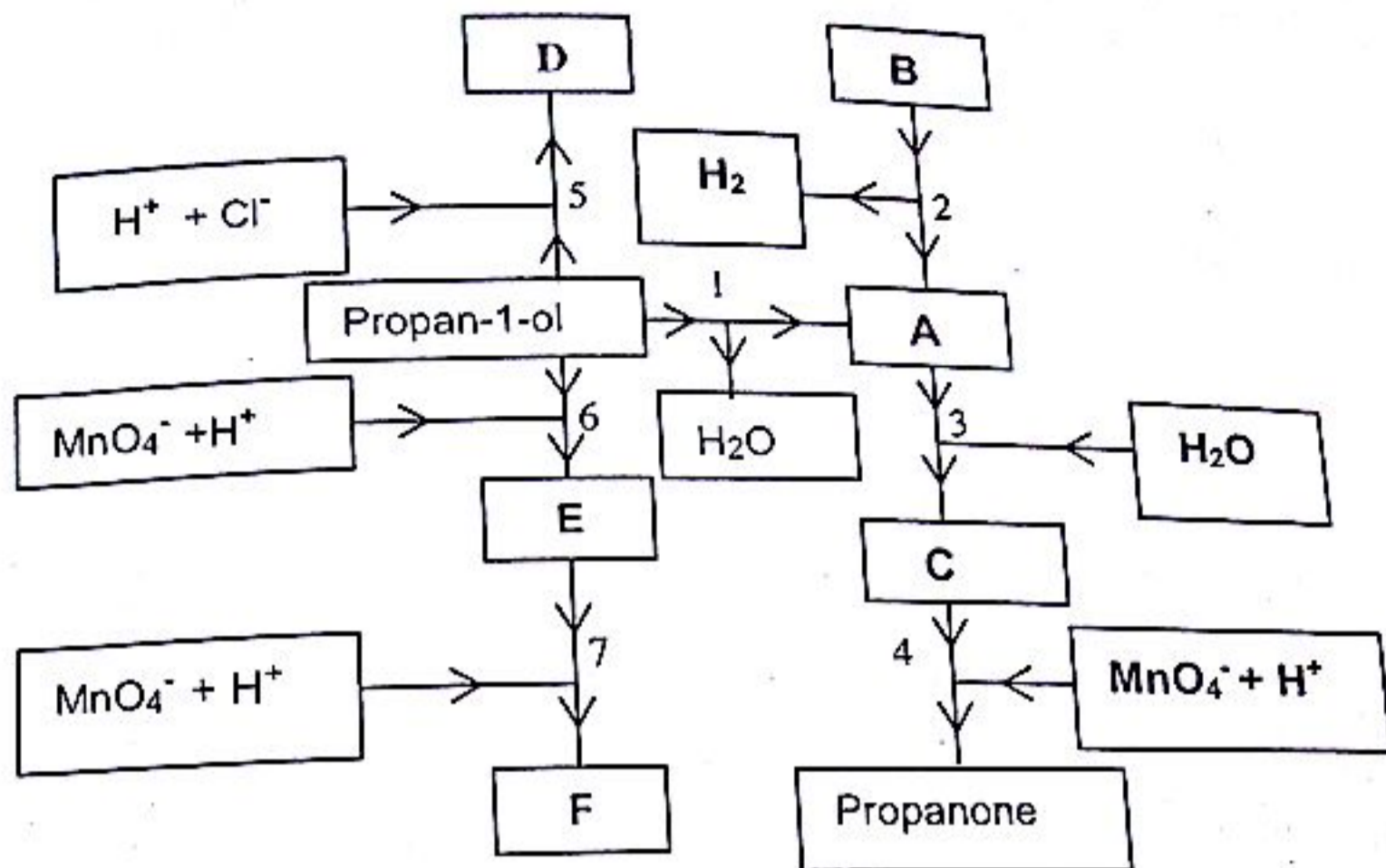
c-) Calculer la concentration molaire C de l'éthanol.

d-) Calculer le titre alcoolique du vin dosé.

Le titre alcoolique exprimé en degré est égal au nombre de litres d'éthanol contenu dans 100 litres de mélange d'eau et d'alcool, ces volumes étant mesurés à 20°C.

Masse volumique de l'éthanol à 20°C = 0,79 g/cm<sup>3</sup>

## C23



On donne l'organigramme ci-dessus :

- 1-) identifier les espèces organiques repérées par les lettres A, B, C, D, E et F.
- 2-) Nommer les réactions repérées par 1, 2, 3, 4, 5, 6, et 7.

## C24

Un diol dont la molécule n'est pas cyclique a pour formule  $C_nH_{2n}O_2$

- 1-) Quelle particularité ce diol présente-t-il ?
- 2-) Donner les noms et les formules semi-développées de tous les diols du type dans le cas où n est égal à 5.

On exclura les composés peu stables :

- cas où les groupes hydroxyle sont liés au même carbone ;
- cas où un groupe hydroxyle est lié à un carbone doublement lié à un autre.

## C25

Un composé organique A ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, sa masse molaire est de 108 g/mol.

L'étude de ses propriétés indique la présence d'un noyau aromatique et d'une fonction alcool.

- 1-) Représenter la formule développée de cet alcool, préciser sa classe, donner son nom.
- 2-) Cet alcool A réagit sur le permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient un composé B qui rosit le réactif de Schiff et présente des propriétés réductrices.

Ecrire la formule développée de B, préciser sa fonction, donner son nom

- 3-) B laissé à l'air libre s'oxyde en présence de lumière et donne lentement naissance à un produit cristallisé blanc C.

A quelle famille organique appartient C ? Quel est son nom ?

Comment appelle-t-on une réaction qui nécessite de la lumière pour s'effectuer ?  
Donner un exemple de telles réactions.

**C26**

Un flacon contient un corps pur A, liquide de nature inconnue. On se propose de déterminer cette nature.  
Pour cela, on réalise quelques expériences dont on note les résultats :

- une solution aqueuse de A peut être considérée comme un isolant ;
- le sodium réagit avec A pour donner un dégagement de dihydrogène ;
- par oxydation ménagée en présence de dichromate de potassium, on obtient un corps qui rosit le réactif de Schiff.

On admettra que la molécule de A ne comporte ni liaison multiple, ni ramification de chaîne, ni cycle.

- 1-) Quelle est la nature de A ?
- 2-) Pour déterminer complètement la nature et la formule de A, il faut connaître le nombre n d'atomes de carbone contenus dans une molécule.  
A cette fin, on oxyde avec un excès d'oxydant, une masse m = 10 g de A ; on obtient ainsi un corps B qui réagit avec de la soude.  
On obtient l'équivalence acido-basique quand on a versé 0,135 litre de solution aqueuse de soude de concentration 1 mol/L dans une solution aqueuse contenant la masse de B obtenue par oxydation de 10 g de A.  
En déduire la masse molaire de A, puis sa formule développée et son nom.

**C27**

-ANALYSE D'UN VIN : DOSAGE DE L'ETHANOL

- 1-) Sur l'étiquette d'une bouteille de vin on lit : 12 % en volume.  
Que signifie cette indication ?
- 2-) Aux fins de vérification, on procède au dosage suivant :
  - a-) On distille 10 cm<sup>3</sup> du vin de cette bouteille. Le distillât est recueilli dans une fiole jaugée de 100cm<sup>3</sup> que l'on complète avec de l'eau distillée (solution "a").
  - b-) On verse dans un bêcher 10 cm<sup>3</sup> de la solution "a", 20 cm<sup>3</sup> d'une solution de dichromate de potassium et 20 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique au demi.
  - c-) Après 20 min de contact entre les réactifs, on dose l'excès de dichromate de potassium par une solution de sel de Mohr.
  - d-) Un témoin (sans alcool) "b" est effectué dans les mêmes conditions.

Résultats expérimentaux

- Il faut verser 15,85 cm<sup>3</sup> de la solution de sel de Mohr pour l'essai "a" et 39,6 cm<sup>3</sup> pour le témoin "b".
  - 1 cm<sup>3</sup> de la solution de dichromate de potassium oxyde quantitativement 0,01 cm<sup>3</sup> d'éthanol pur.
- A quel type de réactions appartiennent celles de ce dosage ?  
Ecrire l'équation de la réaction entre :
- l'ion dichromate et l'éthanol,
  - l'ion dichromate et l'ion ferreux (sel de Mohr).
- L'indication donnée sur l'étiquette est-elle rigoureusement exacte ?



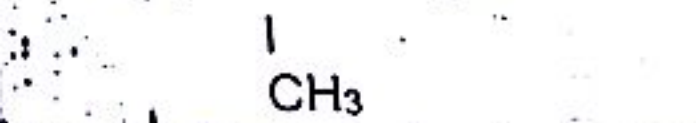
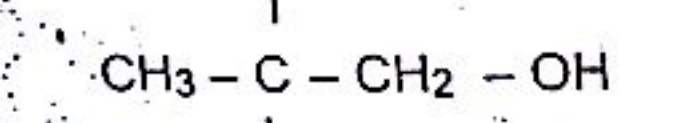
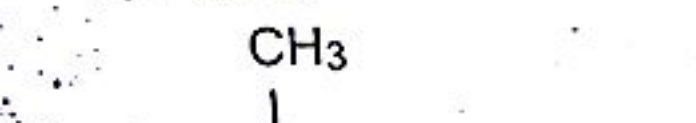
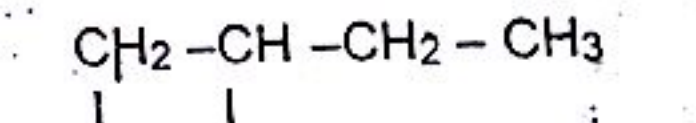
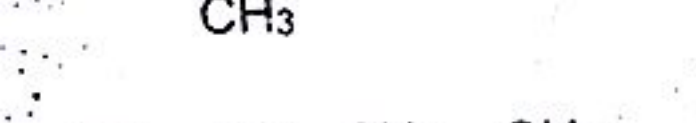
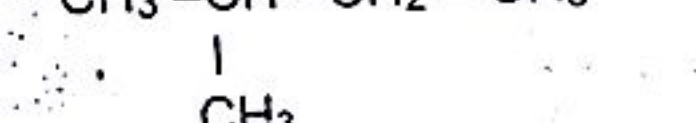
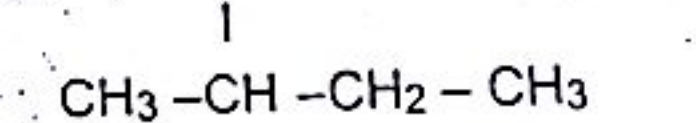
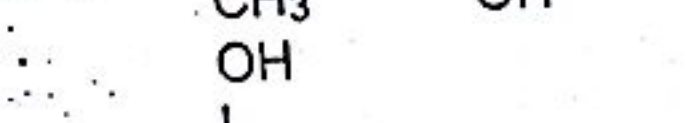
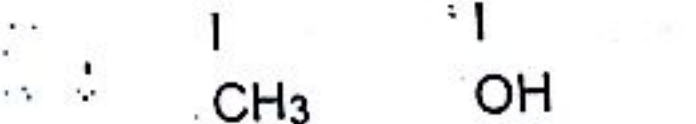
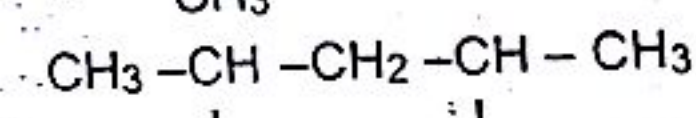
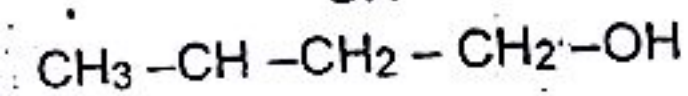
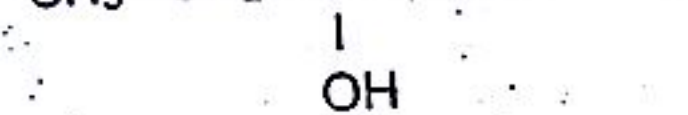
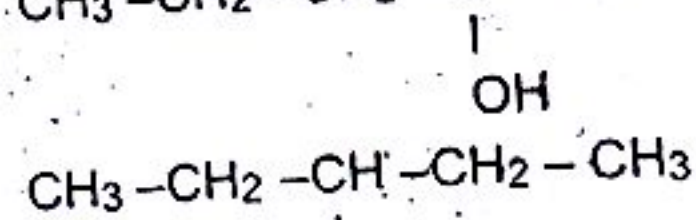
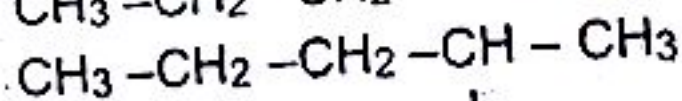
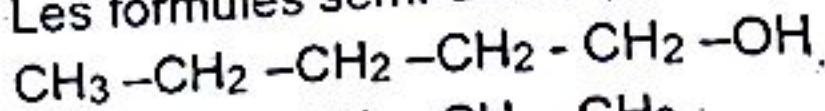
**1) Formule brute de l'alcool**

La formule générale d'un monoalcool saturé est  $C_nH_{2n+1}OH$

La masse molaire moléculaire de l'alcool est  $M = 14n + 18 = 88 \rightarrow n = 5$

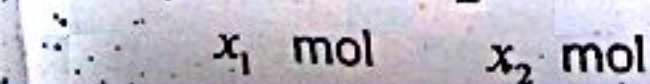
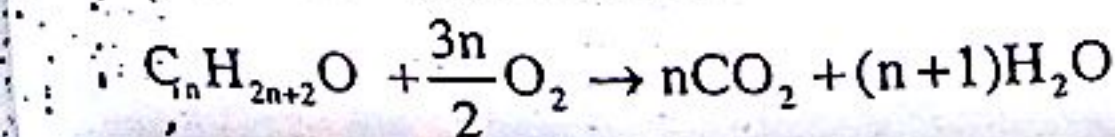
La formule de l'alcool est  $C_5H_{11}OH$ .

Les formules semi-développées possibles sont :



**2) Formule brute de l'alcool**

L'équation -bilan de la combustion de l'alcool dans le dioxygène s'écrit



Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre le coefficients stoechiométriques et les quantités de matière qui entrent en jeu dans la réaction.

$$\frac{x_1}{1} = \frac{x_2}{3n} \text{ avec } x_1 = 0,1 ; x_2 = \frac{13,5}{22,4}$$

Les calculs donnent  $n = 4$ . La formule brute de l'alcool étudié est  $C_4H_{10}O$ .

3-) Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale massique de l'alcool

$$\frac{12n}{\%C} = \frac{2n+2}{\%H} = \frac{16}{\%O} = \frac{M}{100} \rightarrow M = \frac{16 \times 100}{\%O} = 60 \text{ g/mol.}$$

## 2

1-) Masse de  $CO_2$  :  $m_1 = 2,64 \text{ g}$  ; Masse d'eau  $H_2O$  :  $m_2 = 1,08 \text{ g}$

Masse molaire du composé  $M = 29 \text{ g/mol}$ .

Si  $m$  est la masse du composé analysé, nous aurons

$$\%C = \frac{12 \times 100}{44 \times m} \times m_1 = 62$$

$$\%H = \frac{2 \times 100}{18 \times m} \times m_2 = 10,34$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H) = 27,66$$

2-) Soit  $C_xH_yO_z$  la formule brute du composé.

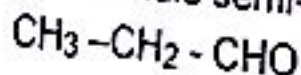
Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale massique.

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

Les calculs donnent  $x = 3$  ;  $y = 6$  ;  $z = 1$ .

3-) Le composé réagit avec le réactif de Schiff : c'est donc un aldéhyde.

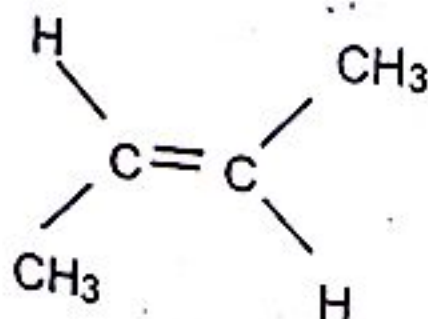
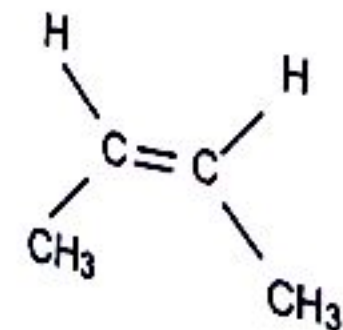
Sa formule semi-développée s'écrit



## 3

### Réponses

1-)  $CH_3 - CH = CH - CH_3$  ;  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$



3-) Fonction chimique : alcool.

Formules semi-développées

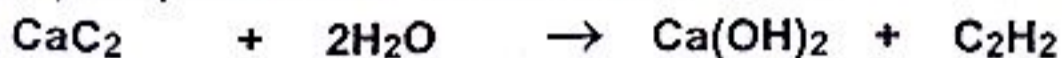
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  butan-1-ol

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  : butan-2-ol.



4

1-) L'équation-bilan de la réaction s'écrit



$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad n_2 = \frac{V_4}{V_0}$$

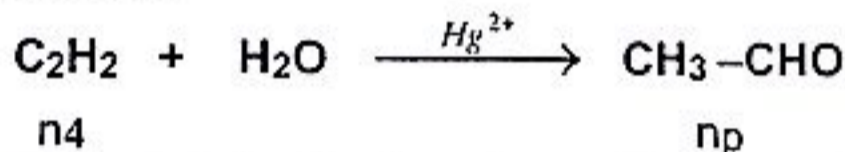
$m_1$  = masse de carbure de calcium ;

$V_4$  = volume d'acétylène recueilli dans les CNTP.

L'équation montre que le nombre de moles de  $\text{CaC}_2$  ayant réagi est égal au nombre de moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$  obtenu :

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{V_4}{V_0} \Leftrightarrow m_1 = \frac{V_4}{V_0} \times M_1 = 28,6 \text{ g.}$$

2-) a-) Equation-bilan:



Soit  $r$  le rendement de la réaction, le nombre de moles du produit obtenu est  $r \cdot n_4$ .

La masse du produit obtenu est

$$m_p = n_p M_p = r \cdot n_4 M_p = r \frac{m_4}{M_4} \times M_p = 15,8 \text{ g.}$$

$M_p$  est la masse molaire du produit.

5

1-) groupe fonctionnel

Le composé réagit avec la DNPH : c'est un aldéhyde ou une cétone.

La formule brute d'un aldéhyde ou d'une cétone est de la forme  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

Sa masse molaire moléculaire est  $M = 12n + 2n + 16 = 72$ .

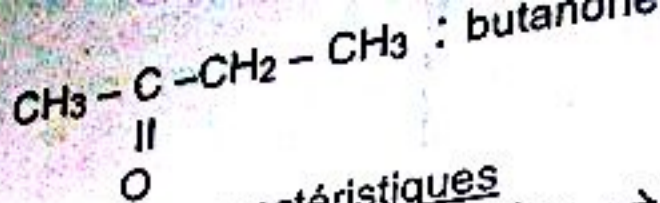
Le calcul donne  $n = 4$ . La formule brute est donc  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

2-) Les formules semi-développées possible sont :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  : butanal

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO}$  : méthylpropanal

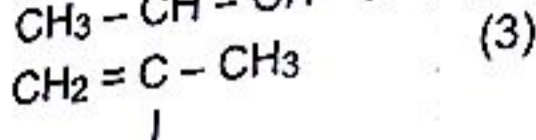
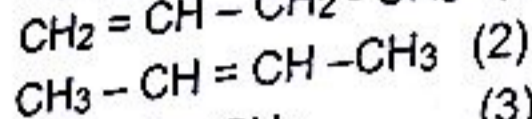
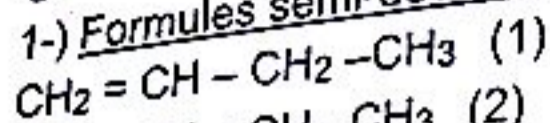
$\text{CH}_3$



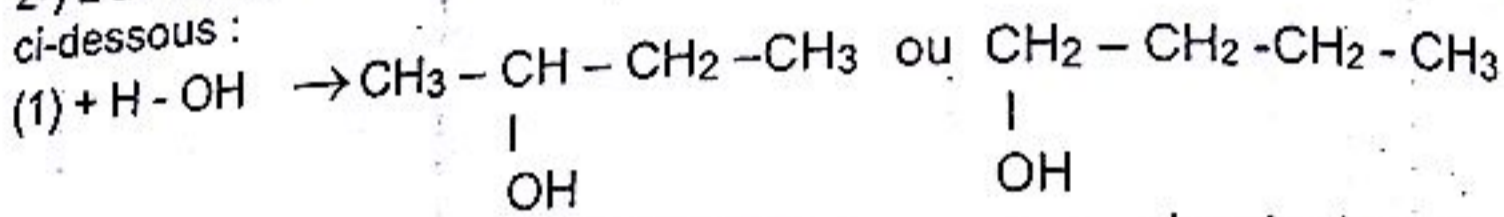
3-) Tests caractéristiques  
aldéhyde + liqueur de Fehling → précipité rouge - brique  
cétone + liqueur de Fehling pas de réaction

6

1-) Formules semi-développées :

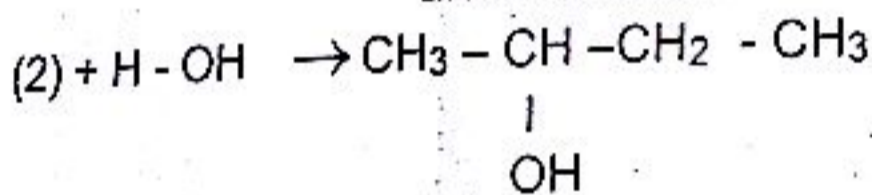


2-) L'action de l'eau sur les différents alcènes peut se traduire par les équations ci-dessous :



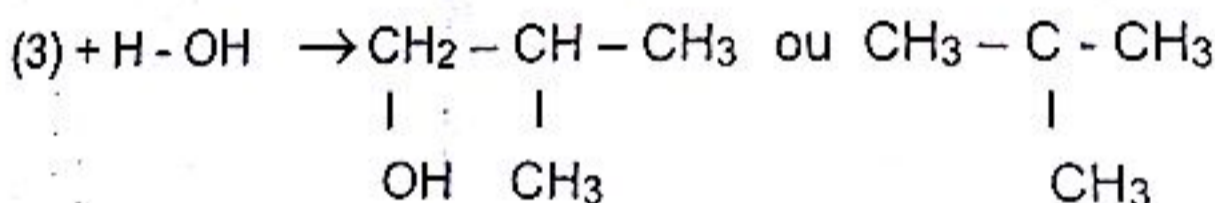
alcool secondaire

alcool primaire



alcool secondaire

OH



alcool primaire

alcool tertiaire

3-) Interprétation

L'expérience montre qu'on obtient deux alcools différents: les alcènes possibles sont les alcènes de formules (1) ou (3).

4-)

- A' + DNPH → test positif

- A' + réactif de Schiff → test positif

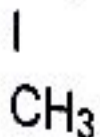
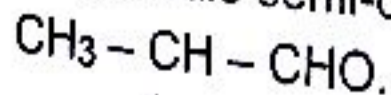
Conclusion : A' est un aldéhyde ; donc A est un alcool primaire.

- B + oxydant → test négatif

Conclusion : B est un alcool tertiaire.

- L'alcène en présence est donc l'alcène (3).

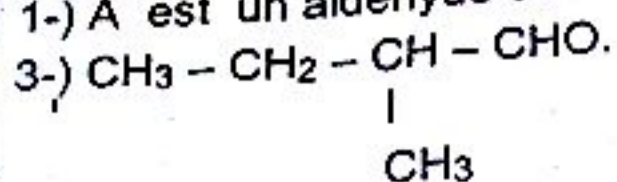
La formule semi-développée de A' est :



7

Réponses

1-) A est un aldéhyde ou une cétone.



2-) A est un aldéhyde.

8

1-) Masses de carbone, d'hydrogène et d'oxygène

$$\text{Masse de carbone } m(\text{C}) = \frac{68,2 \times 88}{100} = 60 \text{ g.}$$

$$\text{Masse d'hydrogène } m(\text{H}) = \frac{13,6 \times 88}{100} = 11,86 \text{ g.}$$

$$\text{Masse d'oxygène } m(\text{O}) = \frac{18,2 \times 88}{100} = 16 \text{ g.}$$

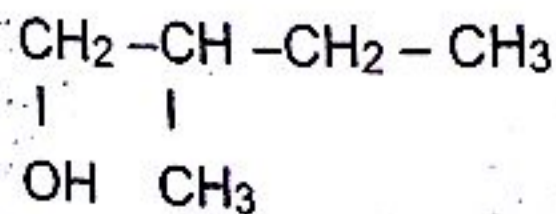
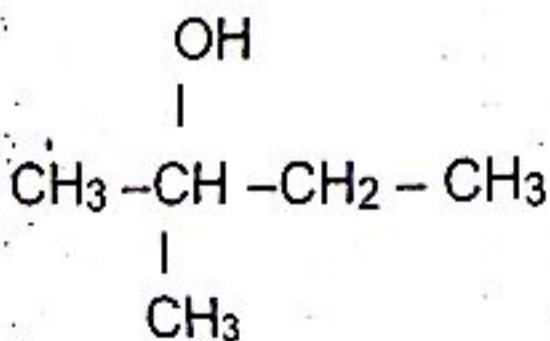
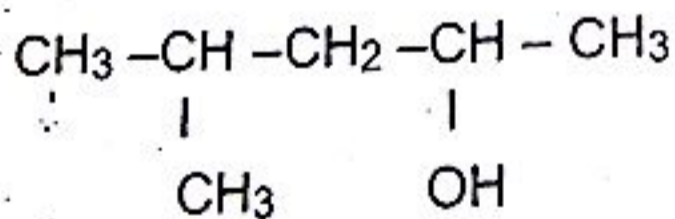
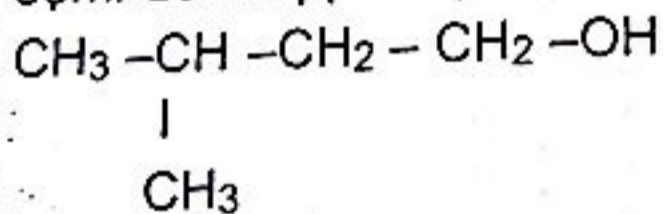
Si la formule du composé est  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , nous aurons

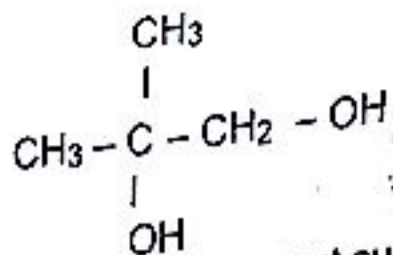
$$12x = 60 \Rightarrow x = 5$$

$$y = 11,86 \approx 12$$

$$16z = 16 \Rightarrow z = 1.$$

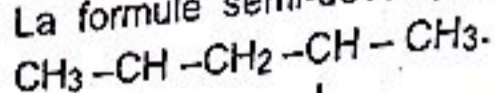
2-) Le composé est un alcool à chaîne carbonée saturée ramifiée : les formules semi-développées possibles sont données ci-dessous.



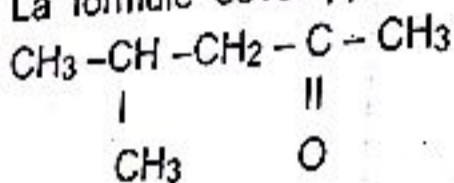


3-) L'alcool A peut subir une oxydation ménagée : le composé B obtenu réagit avec la DNPH.

Nous pouvons en déduire que l'alcool A est un alcool primaire ou secondaire. 4-) Le composé B ne réagit avec la liqueur de Fehling: B est donc une cétone. Cette cétone est obtenue par oxydation d'un alcool secondaire. La formule semi-développée de l'alcool étudié est donc



La formule développée de la cétone est



9

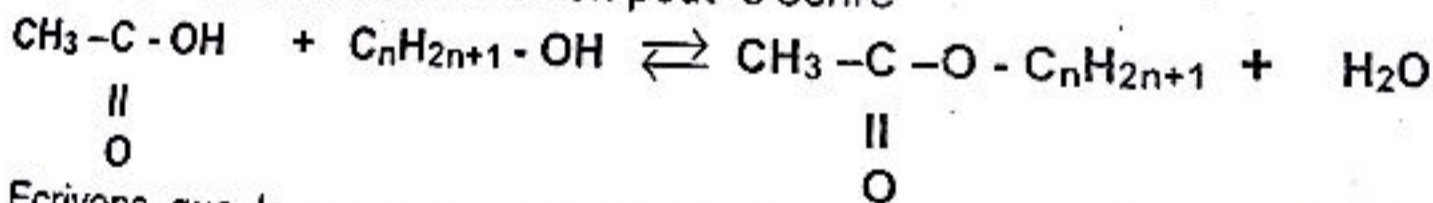
1-) La formule de l'ester est de la forme  $\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O}_2$ .

La masse d'oxygène dans une mole d'ester est  $m(\text{O}) = 32 \text{ g}$ .

Si M est la masse molaire de l'ester, le pourcentage d'oxygène dans une mole

$$\text{s'écrit } \% \text{O} = \frac{32}{M} \times 100 \Rightarrow M = 102 \text{ g/mol}$$

2-) L'équation-bilan de la réaction peut s'écrire



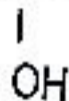
Ecrivons que la masse molaire de l'ester est égale à 102 g/mol.

$$M = 14n + 60 = 102 \Rightarrow n = 3. \text{ La formule de l'alcool est } \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}.$$

3-) Formules semi-développées et noms des alcools

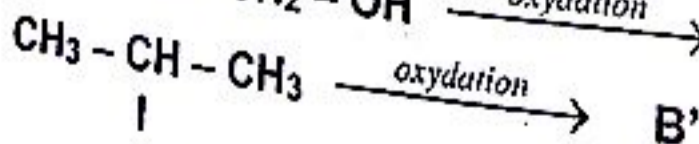
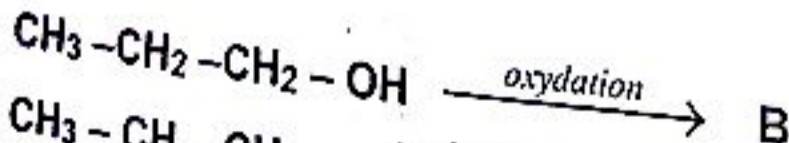
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  : propan-1-ol ;

$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$  : propan-2-ol



4-) Propriétés

Oxydation



B et B' donnent des tests positifs avec la DNPH.  
B donne un test positif avec la liqueur de Fehling.

B' donne un  
Nous pouvons  
- B et un a  
- B' est une  
Les formules

10

1-)

Nous pouvons  
- que l'alcool  
- que les  
ces flacons

Nous pouvons  
- que B2

- que B3

2-) Masses

A + Cr2

A l'équivalent

de mole

$n_A = n_B$

et  $n_A =$

$m_A = m$

$M_A = m$

Ne pas

de mole

$C_B V_B =$

Les calculs

La formule

est 14n

Formule

3-) Formules

B' donne un test négatif avec la DNPH.  
Nous pouvons en déduire que

- B et un aldéhyde;
- B' est une cétone.

Les formules correspondantes sont

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$  : propanal
- $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$  : propanone.

## 10

1-)

- flacon (1) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{B}_1$  ; solution brun - orange;
- flacon (2) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{B}_2$  ; solution verte;
- flacon (3) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{B}_3$  ; solution verte;

Nous pouvons en conclure :

- que l'alcool du flacon (1) n'est pas oxydé ; l'alcool du flacon (1) est tertiaire ;
- que les alcools des flacons (2) et (3) sont oxydés : les alcools contenus dans ces flacons sont primaires ou secondaires .

- $\text{B}_2 + \text{DNPH} \rightarrow \text{C}_2$  ; test positif
- $\text{B}_3 + \text{liqueur de Fehling}$  ; test négatif

Nous pouvons en conclure

- que  $\text{B}_2$  est un aldéhyde  $\Rightarrow \text{A}_2$  est un alcool primaire ;
- que  $\text{B}_3$  est une cétone  $\Rightarrow \text{A}_3$  est un alcool secondaire.

2-) Masse molaire et formule brute de l'alcool

$\text{A} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en excès  $\rightarrow$  acide carboxylique.

A l'équivalence le nombre de moles d'acide  $n_A$  ayant réagi est égal au nombre de moles de base  $n_B$  ayant réagi.

$$n_A = n_B \text{ avec } n_B = C_B V_B$$

$$\text{et } n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$m_A$  = masse d'alcool oxydé

$M_A$  = masse molaire de l'alcool

Ne pas oublier que le nombre de moles d'acide oxydé est égal au nombre de moles d'acide formé).

$$C_B V_B = \frac{m_A}{M_A}$$

Les calculs donnent  $M_A = 88 \text{ g/mol}$

La formule de l'alcool est de la forme  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , sa masse molaire moléculaire est  $14n + 18 = 88 \Leftrightarrow n = 5$

Formule brute :  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

3-) Formules semi-développées

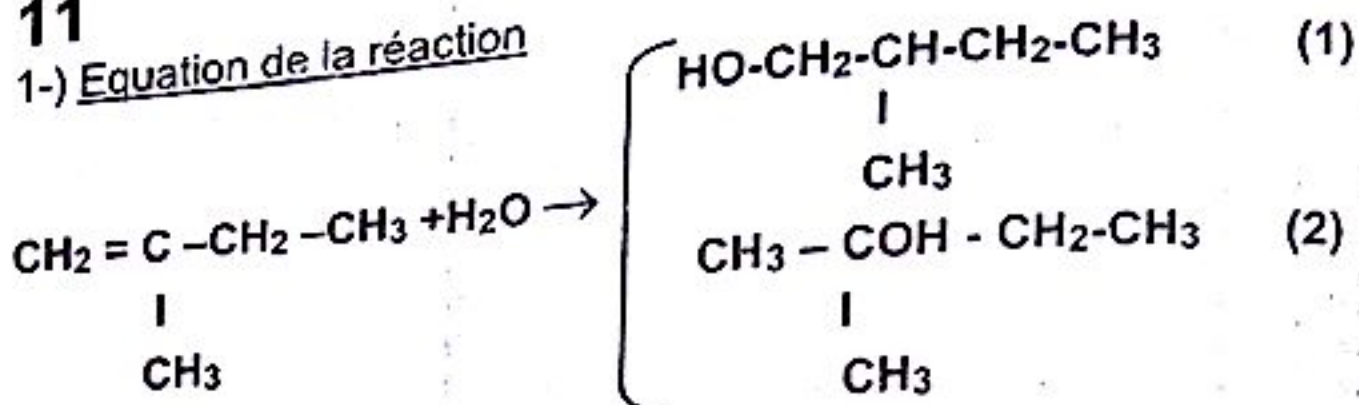
Alcool tertiaire  $\text{CH}_3 - \underset{\text{I}}{\text{COH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : (2-méthylbutan-2-ol)

Alcool secondaire :  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CHOH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  (pentan-2-ol)

Alcool primaire :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  (pentan-1-ol).

11

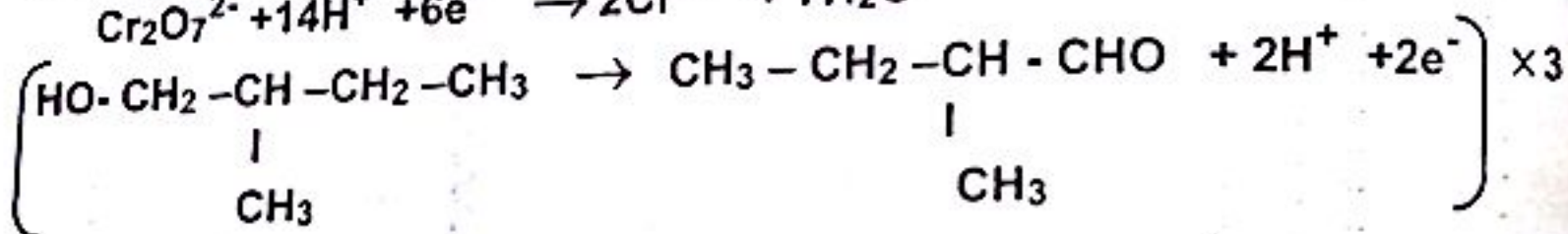
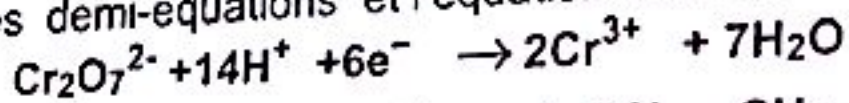
1-) Equation de la réaction



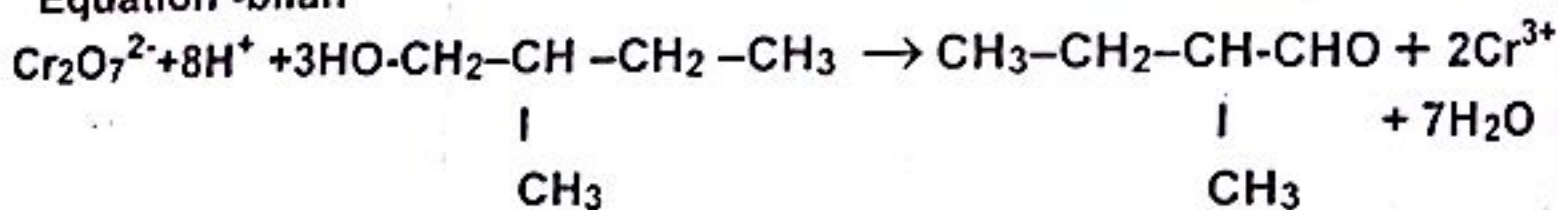
2-) (1) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  → aldéhyde

(2) +  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  → pas de réaction.

Les demi-équations et l'équation-bilan de la réaction s'écrivent :



Equation -bilan



3-)a) La réaction est lente, réversible et limitée.

b-) Nom et classe de l'alcool.

• Le nombre de moles d'acide restant est

$$n'_A = C' V' = 5 \times 9,52 \times 10^{-3} = 4,76 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

• Le nombre de moles d'alcool  $n_A$  ayant réagi est égal au nombre de moles d'acide ayant réagi.

$$\text{Soit } n_A = n_{0A} - n'_A$$

$n_{0A}$  est le nombre initial de moles d'acide.

$$n_A = 1 \times 50 \cdot 10^{-3} - 4,76 \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

• Rendement

$$\text{Le rendement peut s'écrire } r = \frac{n_A}{n'_{0A}} \times 100 = 5$$

Le rendement de la réaction est de 5% : l'alcool est certainement tertiaire.

## 12

1-) Formule brute de l'alcool

La combustion de l'alcène dans du dioxygène a pour équation-bilan



1 mol

n mol

 $x_1$  mol $x_2$  mol

$x_1$  est le nombre de moles d'alcène ayant réagi =  $\frac{10 \times 10^{-3}}{V_0}$

$x_2$  est le nombre de moles de dioxyde de carbone formé =  $\frac{30 \times 10^{-3}}{V_0}$ .

$V_0$  est le volume molaire dans les conditions expérimentales.

Ecrivons la relation de proportionnalité entre les coefficients stœchiométriques et les nombres de moles mises en jeu dans la réaction :

$$\frac{1}{x_1} = \frac{n}{x_2}$$

Les calculs donnent  $n = 3$ .

La formule brute de l'alcène est  $C_3H_6$ .

La molécule d'alcool et la molécule d'alcène possèdent le même nombre d'atomes de carbone : la formule brute de l'alcool est donc  $C_3H_8O$ .

Cet alcool possède deux isomères : le propan-1-ol et le propan-2-ol.

2-) a-) Classe de l'alcool

L'oxydation de l'alcool donne un composé qui réagit avec la DNPH et la liqueur de Fehling : le produit de la réaction est un aldéhyde.

Nous pouvons en déduire que l'alcool est primaire.

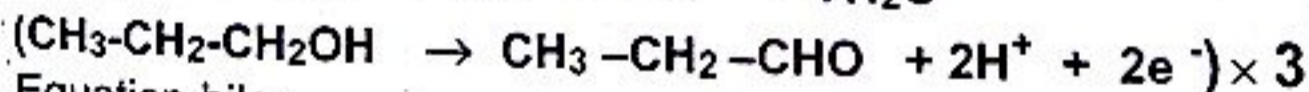
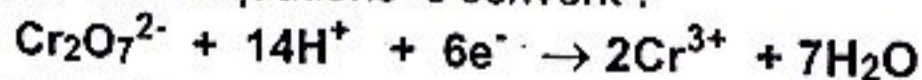
Sa formule semi-développée est donc  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ .

b-) Nom de l'alcool

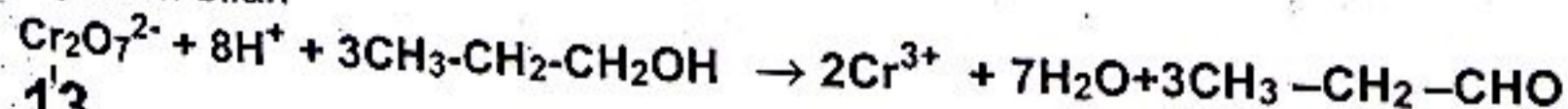
Le nom de l'alcool est le propan-1-ol.

c-) équation-bilan

Les demi-équations s'écrivent :



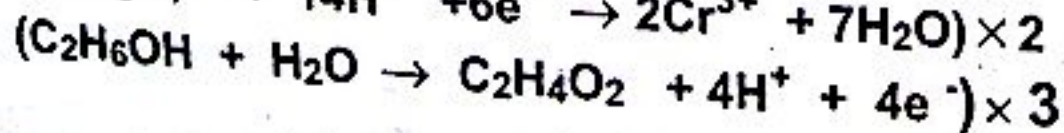
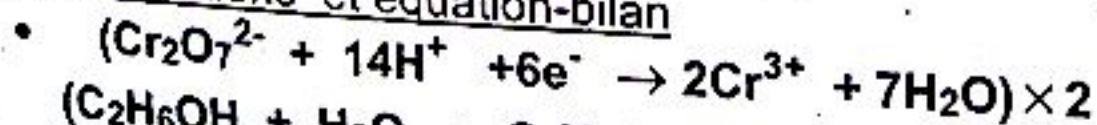
Equation-bilan

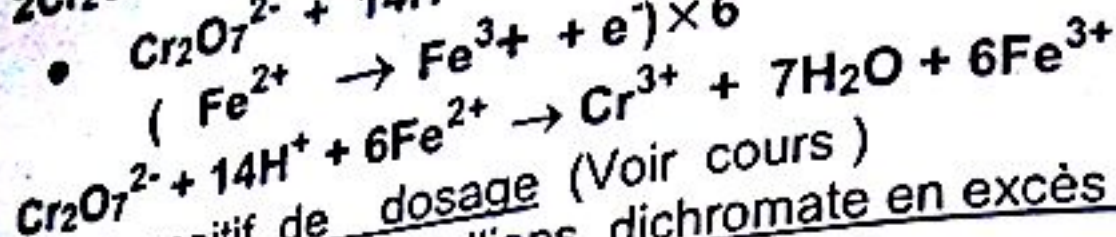
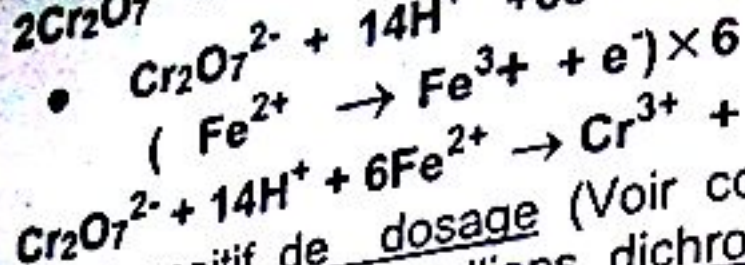
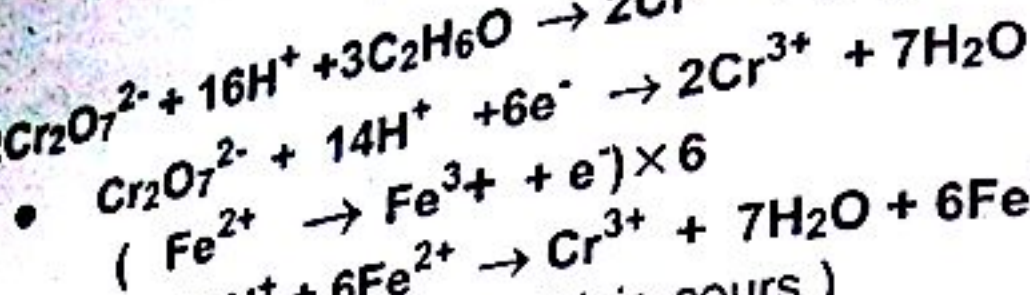
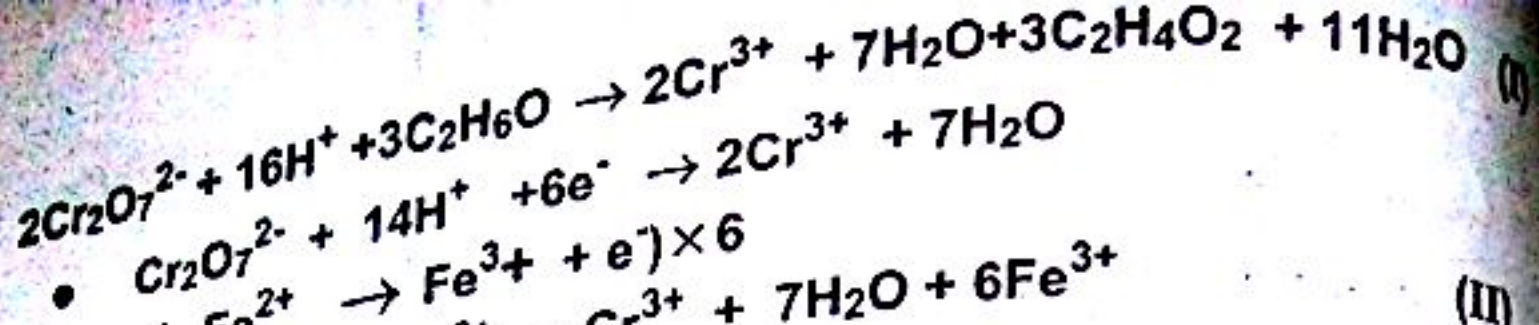


## 13

1-) a-) Masse de dichromate de potassium

$$m = C_2VM = 0,1 \times 1 \times 24 = 29,4 \text{ g}$$

b-) Demi-équations et équation-bilan



2-) a-) Dispositif de dosage (Voir cours)

b-) Nombre de moles d'ions dichromate en excès dosés

$$\frac{1}{n_{\text{ox}}} = \frac{6}{n_{\text{réd}}} \Leftrightarrow n_{\text{ox}} = \frac{1}{6} n_{\text{réd}}$$

$$n_{\text{ox}} = \frac{1}{6} C_3 V_3 = 9,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3-) a) Nombre de moles d'éthanol dans le volume  $V_1$

• Nombre de moles d'ions dichromate dosé dans la première étape

$$n_{\text{total}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + n_{\text{ox}}$$

$$n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_{\text{total}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - n_{\text{ox}}$$

$$= C_2 V_2 - \frac{1}{6} C_3 V_3 = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

• Nombre de moles d'éthanol dans  $V_1$

De l'équation (I) on tire

$$\frac{2}{n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{3}{n_{\text{réd}}} \Rightarrow 3n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2n_{\text{réd}}$$

$$n_{\text{réd}} = \frac{3}{2} n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$C_1 V_1 = \frac{3}{2} n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$C_1 = \frac{3 n_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2 V_1} = 15,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$: n_1 = C_1 V_1 = 15,7 \cdot 10^{-2} \times 1 = 15,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

b-) Degré d'alcool

$$\% \text{ d'alcool} = \frac{\text{volume alcool} \times 100}{100 \times 10^{-3}}$$

$$\text{Volume d'alcool} = \frac{\text{masse alcool}}{\rho} \Rightarrow$$

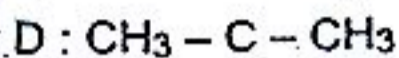
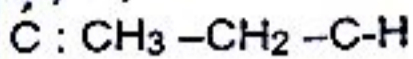
$$\% \text{ alcool} = \frac{m \times 100}{\rho \times 100 \times 10^{-3}} = \frac{n_1 \times M \times 100}{0,789 \times 100 \times 10^{-3}} = 9,15$$

# 14

## Réponses

1-) Propan-1-ol :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  (alcool primaire )  
 Propan-2-ol :  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  (alcool secondaire)

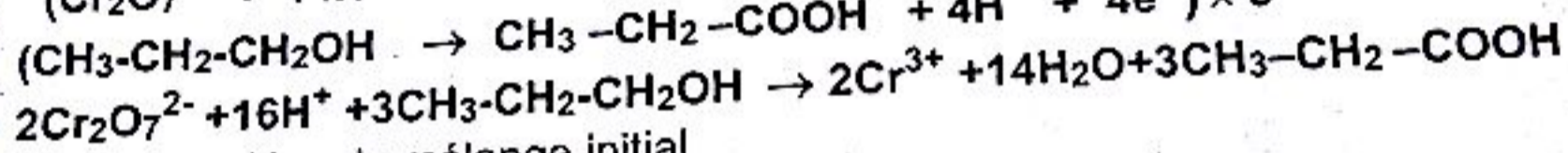
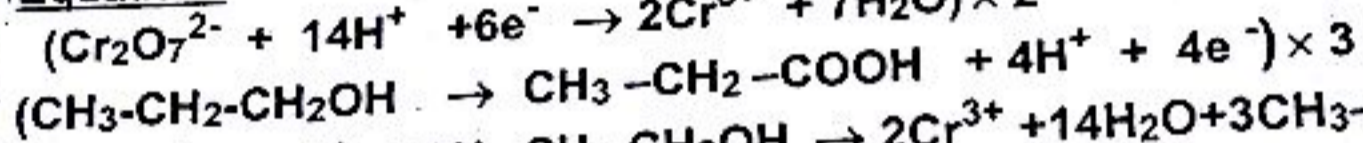
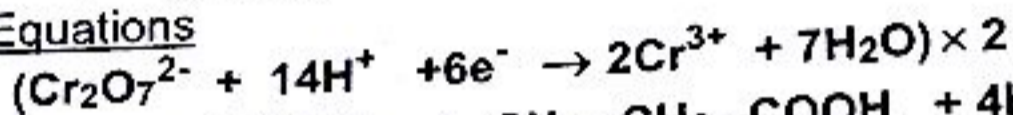
2-) a-) Formules de



Pour identifier l'aldéhyde et la cétone, on peut procéder aux tests

- à la DNPH ;
- à la liqueur de Fehling par exemple

## Equations



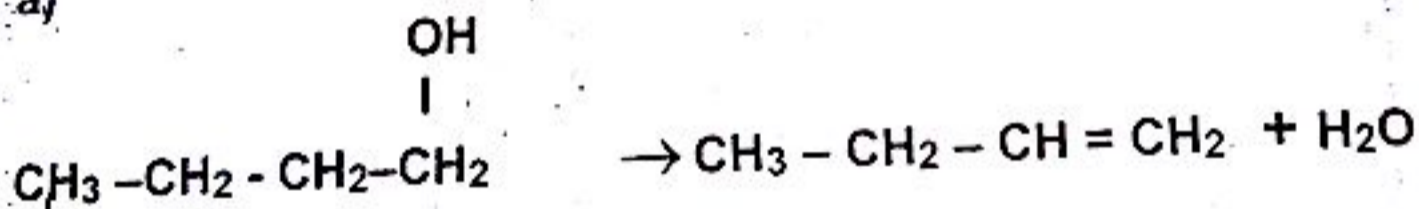
3-) Composition du mélange initial

masse de propan-1-ol = 6,78 g

masse de propan-2-ol = 11,22 g.

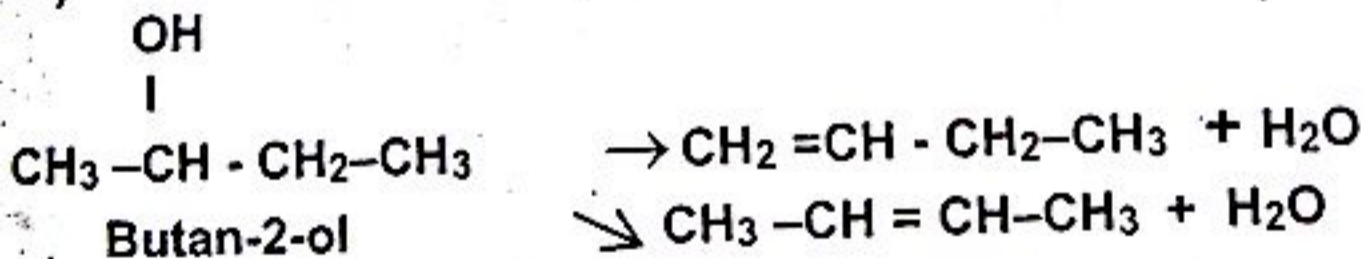
# 15

a)

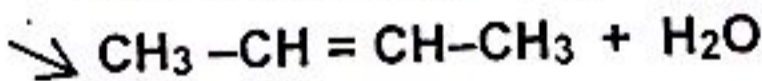


Butan-1-ol

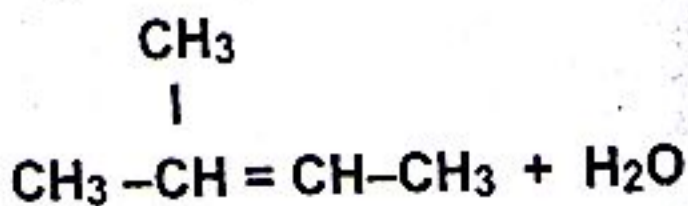
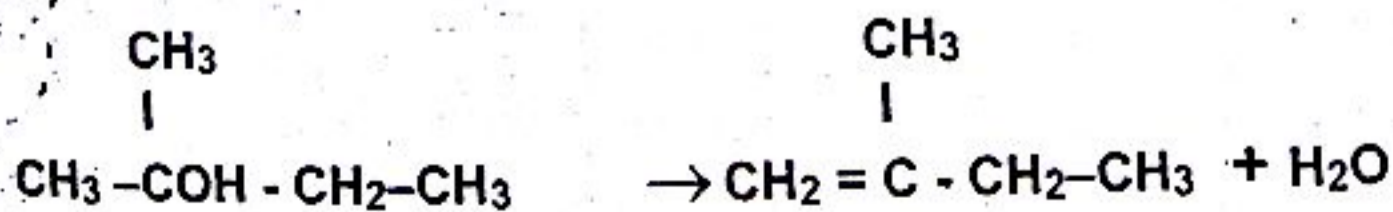
b-)



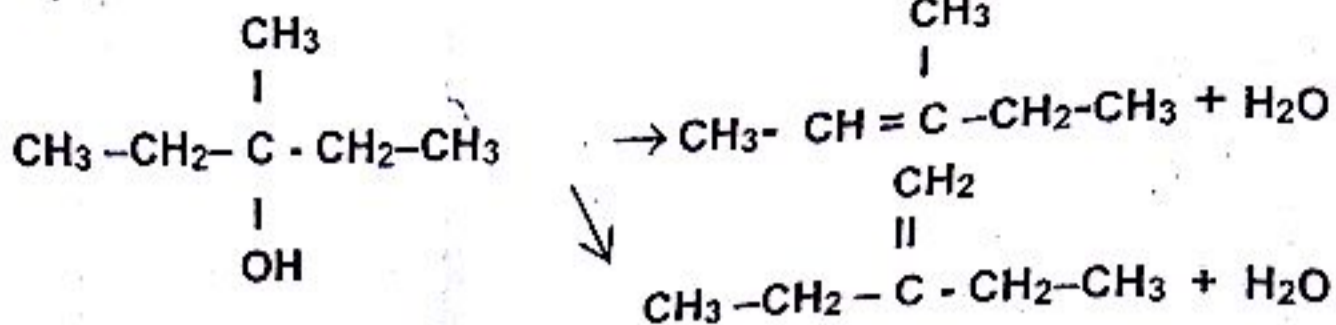
Butan-2-ol



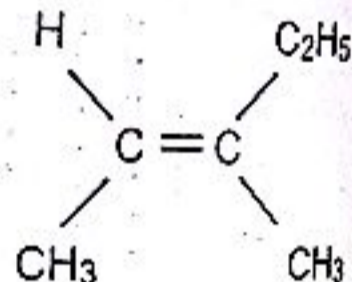
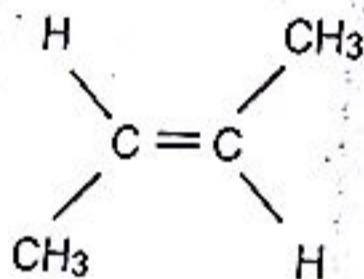
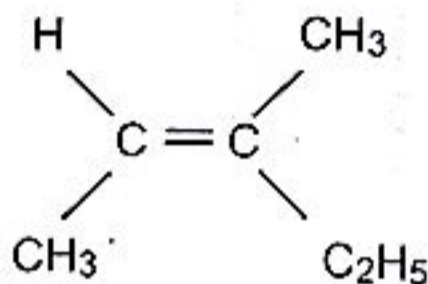
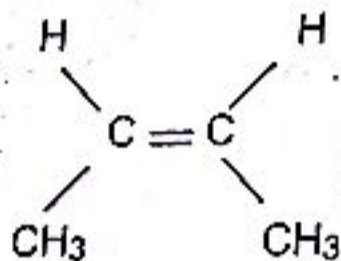
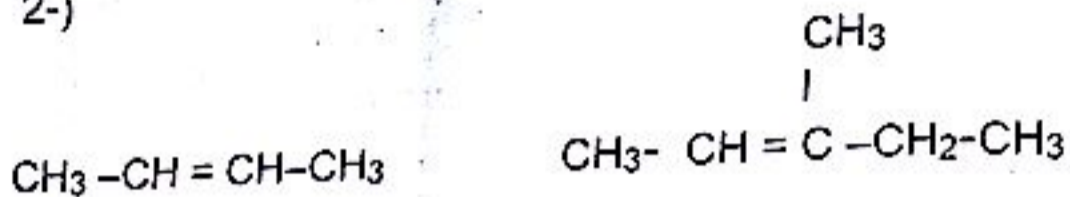
c-)



d-)



2-)

**16**1-) Formule générale d'un alcool ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 

2-) a) Formule brute de l'alcool

Ecrivons les relations de proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale.

$$\frac{12n}{\%C} = \frac{2n+1}{\%H} = \frac{16}{\%O} = \frac{M}{100}$$

Nous pouvons calculer le pourcentage de l'oxygène  $\%O = 100 - (\%C + \%H)$ 

puis la masse molaire moléculaire de l'alcool.

Les calculs donnent  $M = 74 \text{ g/mol}$ .Ce qui donne :  $14n + 18 = 74 \rightarrow n = 4$ .La formule brute de l'alcool est  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .La connais  
déterminer  
avons d'ai  
Les formu $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$  $\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{C}$   
 $\text{OH}$  $\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3 - \text{CH} -$ 

3-)

Les tests a

en question

La réaction

ramifiée.

L'alcool étud

**17**

1-) Nom sys

2-) Le ment

cétone.

Les demi-ég

 $(\text{MnO}_4^- + 8$  $(\text{C}_9\text{H}_{18} \text{CHO}$  $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}$ 

Le produit o

3-) Rendeme

Le nombre d

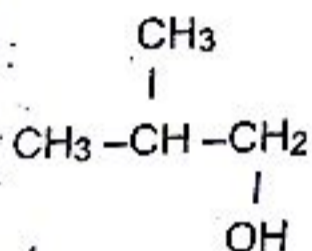
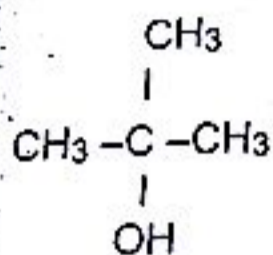
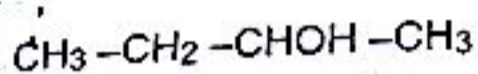
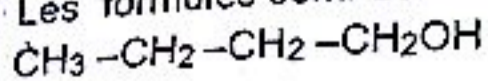
Le nombre d

de 100% est

Le rendement

La connaissance du pourcentage massique de l'oxygène seule suffit pour déterminer la masse molaire de l'alcool, donc la formule brute de l'alcool (nous avons d'ailleurs utilisé uniquement le pourcentage massique de l'oxygène).

Les formules semi-développées possibles de l'alcool sont



3-)

Les tests avec la DNPH et le réactif de Schiff permettent d'affirmer que l'alcool en question est primaire.

La réaction de déshydratation permet d'affirmer que la chaîne carbonée est ramifiée.

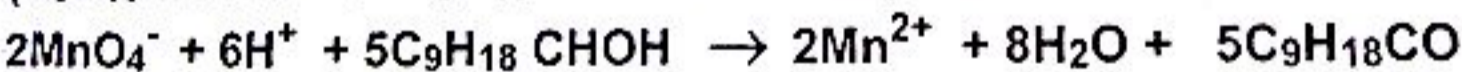
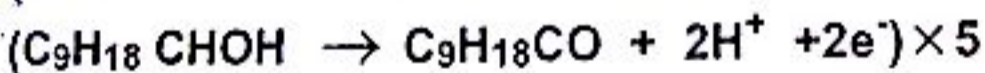
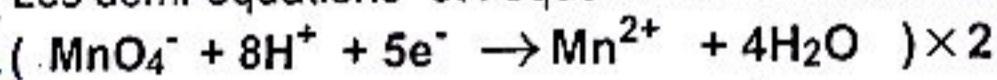
L'alcool étudié est donc le 2-méthylpropan-1-ol.

**17**

1-) Nom systématique : 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol.

2-) Le menthol est un alcool secondaire, son oxydation ménagée donne une cétone.

Les demi-équations et l'équation-bilan s'écrivent :



Le produit obtenu est une cétone : il donne un test positif avec la DNPH.

3-) Rendement de la réaction

Le nombre de moles obtenu est  $n_{\text{ob}} = \frac{75}{154} = 0,487$ .

Le nombre de moles qu'on aurait obtenu si la réaction avait un rendement

de 100% est  $n_{\text{th}} = \frac{90}{156} = 0,576$ .

Le rendement de la réaction est  $r = \frac{0,487}{0,576} \times 100 = 84,5$ .

18

1-) Composition du mélange

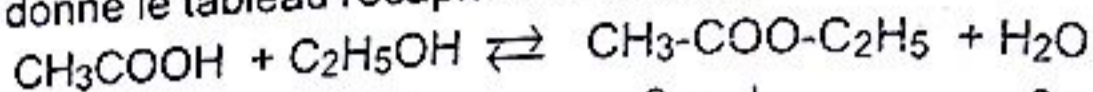
Soit  $x$  le nombre de moles d'ester formé à l'équilibre,

- le nombre de moles d'eau est aussi égal à  $x$  ;

- le nombre de moles d'acide ayant réagi est  $x$ , le nombre de moles d'acide restant est donc  $1-x$  ;

- le nombre de moles d'alcool ayant réagi est aussi égal à  $x$ , le nombre de moles d'alcool restant est  $1-x$  .

Ce qui nous donne le tableau récapitulatif suivant



État initial	1 mol	1 mol	0 mol	0 mol
Equilibre	$1-x$ mol	$1-x$ mol	$x$ mol	$x$ mol

La constante d'équilibre relative aux concentration molaires donne

$$K_c = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \times \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{1-x}{V}\right) \times \left(\frac{1-x}{V}\right)} = \frac{(x)^2}{(1-x)^2} = 4$$

En arrangeant cette relation on obtient l'équation du second degré :

$$3x^2 - 8x + 4 = 0$$

La résolution de l'équation donne  $x = 0,66$  mol.

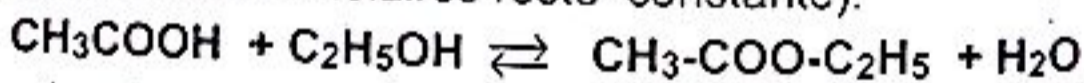
A l'équilibre, nous aurons donc :

- nombre de moles d'ester = nombre de moles d'eau = 0,66 mol ;

- nombre de moles d'acide = nombre de moles d'alcool = 0,34 mol.

2-) Composition du mélange .

Nous opérons comme précédemment (on rappelle que la constante d'équilibre relative aux concentrations molaires reste constante).



État initial	1 mol	10 mol	0 mol	0 mol
Equilibre	$1-y$ mol	$10-y$ mol	$y$ mol	$y$ mol

La constante d'équilibre relative aux concentrations molaires donne

$$K_c = \frac{(y)^2}{(1-y)(10-y)} = 4$$

Les calculs donnent  $y = 0,30$  mol.

La composition du mélange à l'équilibre est donc :

$$n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = 0,3 \text{ mol} ; \quad n(\text{alcool}) = 9,7 \text{ mol} ; \quad n(\text{acide}) = 0,70 \text{ mol}$$

3-) Quantité d'acide

Réponse : 25,5 moles.

Remarque : toutes les équations du second degré trouvées plus haut admettent deux solutions mathématiques. Nous ne retenons que les valeurs positives.

De plus la réaction étant limitée, le nombre de moles d'ester formé est inférieure au nombre de moles d'alcool et au nombre de moles d'acide initialement en présence .

19

1-) Equation

$t=0$

Equilibre

2-) Const

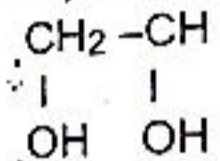
$$K_c = \frac{(x)}{(1-x)}$$

3-) Quantité

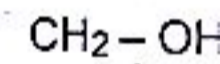
Réponse

20

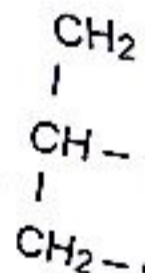
1-) Formule



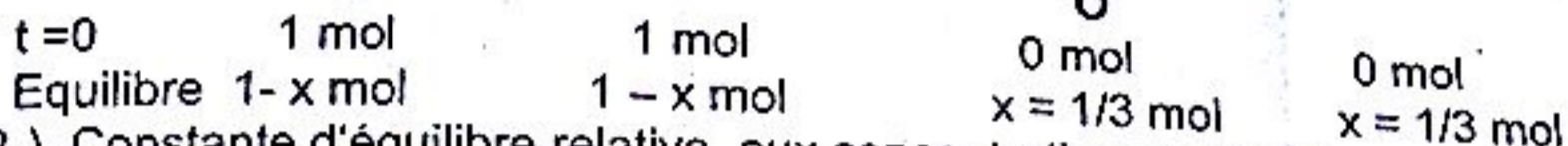
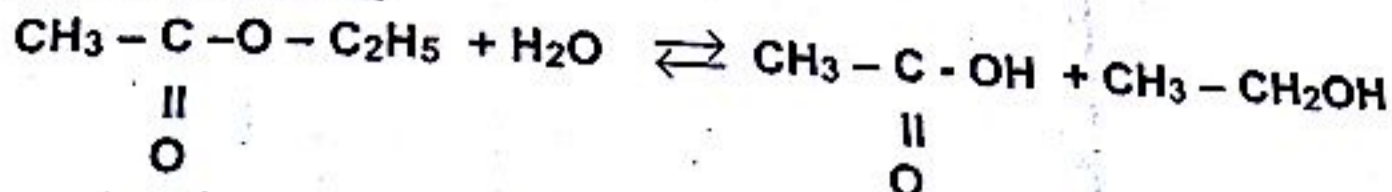
2-) Equation



3-) Formule



19

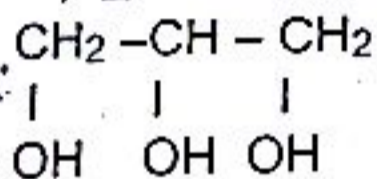
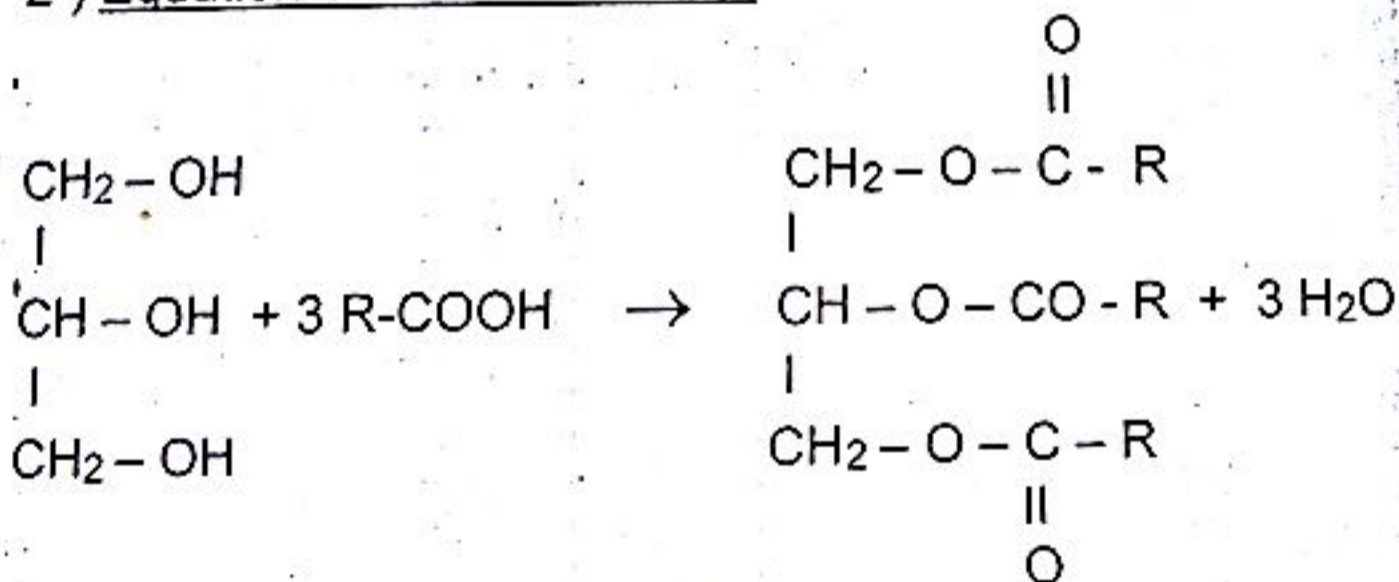
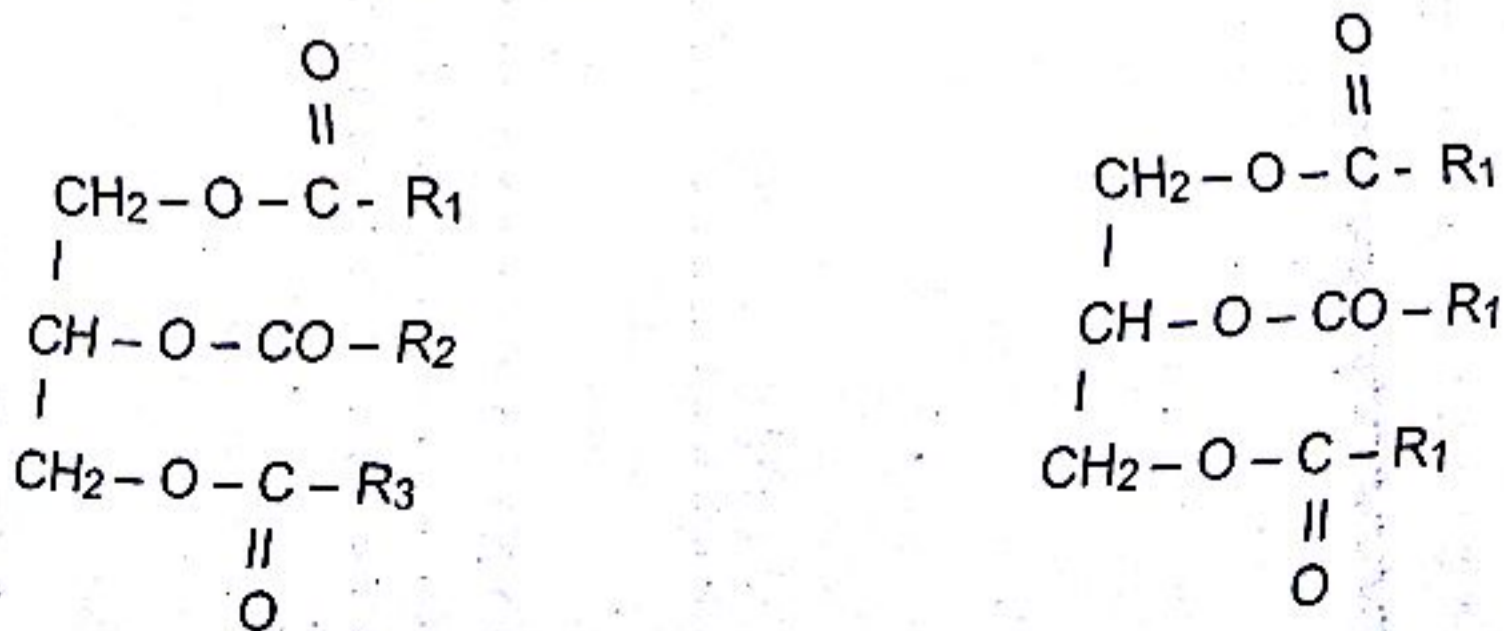
1-) Equation de la réaction2-) Constante d'équilibre relative aux concentrations molaires

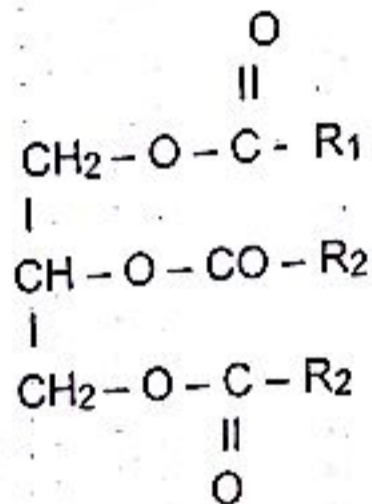
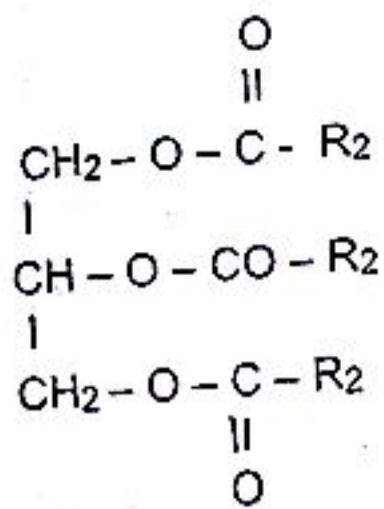
$$K_c = \frac{(x)^2}{(1-x)^2} = 1/4 = 0,25$$

3-) Quantité d'eau

Réponse : 393 moles

20

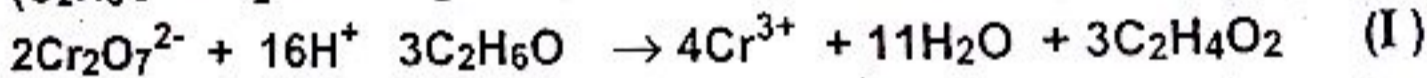
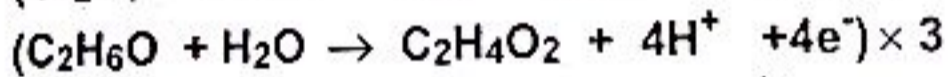
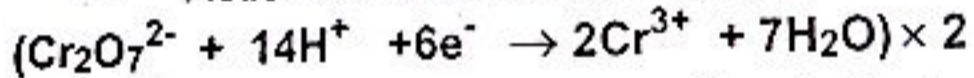
1-) Formule semi-développée :2-) Equation-bilan de la réaction3-) Formules semi-développées des triglycérides



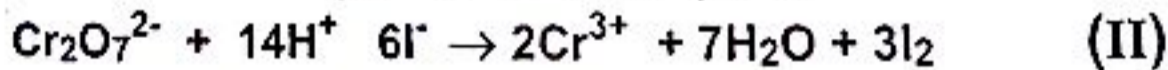
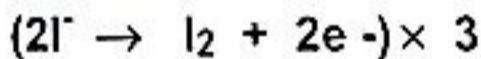
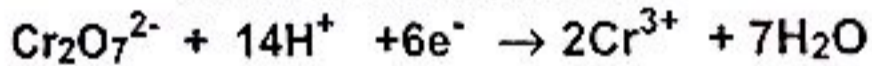
etc.....

**21**1-) Equation-bilan d'oxydoréduction

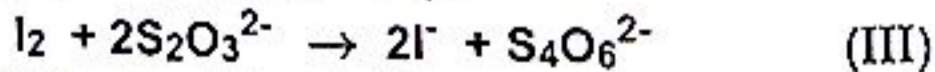
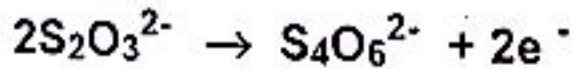
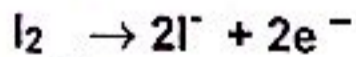
- Action de l'éthanol sur les ions dichromate



- Action des ions iodure sur les ions dichromate



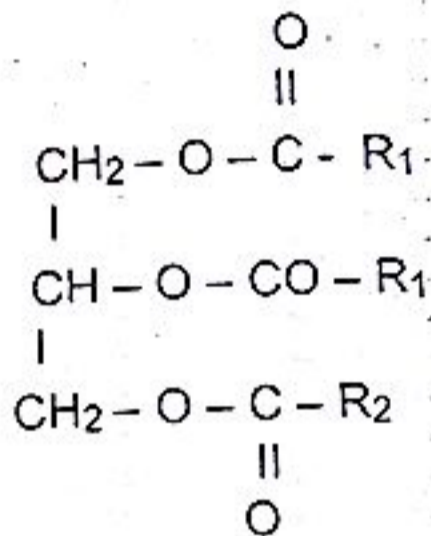
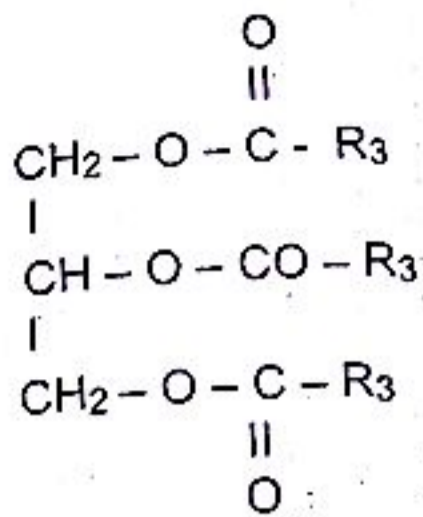
- Action du diiode sur les ions thiosulfate

2-) Concentration molaire de l'alcool dans la solution (S) et dans le distillat (D)

- Nombre de moles de diiode formé d'après (III)

$$\frac{1}{n_{\text{I}_2}} = \frac{2}{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}} \Rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

- Nombre de moles de dichromate restant (d'après (II))

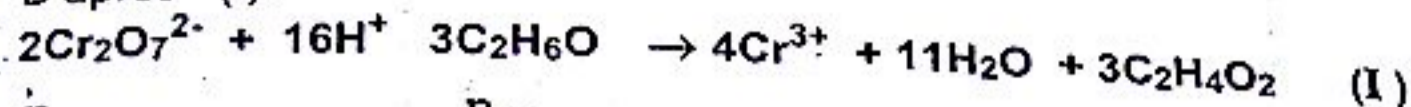


$\frac{1}{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{3}{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}$   
 D'après (I):  
 $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} +$   
 $n_{01}$   
 $n_{01} - n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$   
 $\frac{2}{2}$   
 $n_{01} - n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$   
 $2n_{02} = 3n_{01}$   
 $2C_s V_s =$   
 $3C_d V_d$   
 $C_s = \frac{3C_d V_d}{2V_s}$   
 applicatio

$$\frac{1}{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = \frac{3}{n_{\text{I}_2}} \Rightarrow n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 9,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

• Concentration molaire de (S)

D'après (I) :



$$n_{01} \quad n_{02}$$

$$n_{01} - n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \quad n_{02}$$

$$\frac{2}{2} = \frac{3}{3}$$

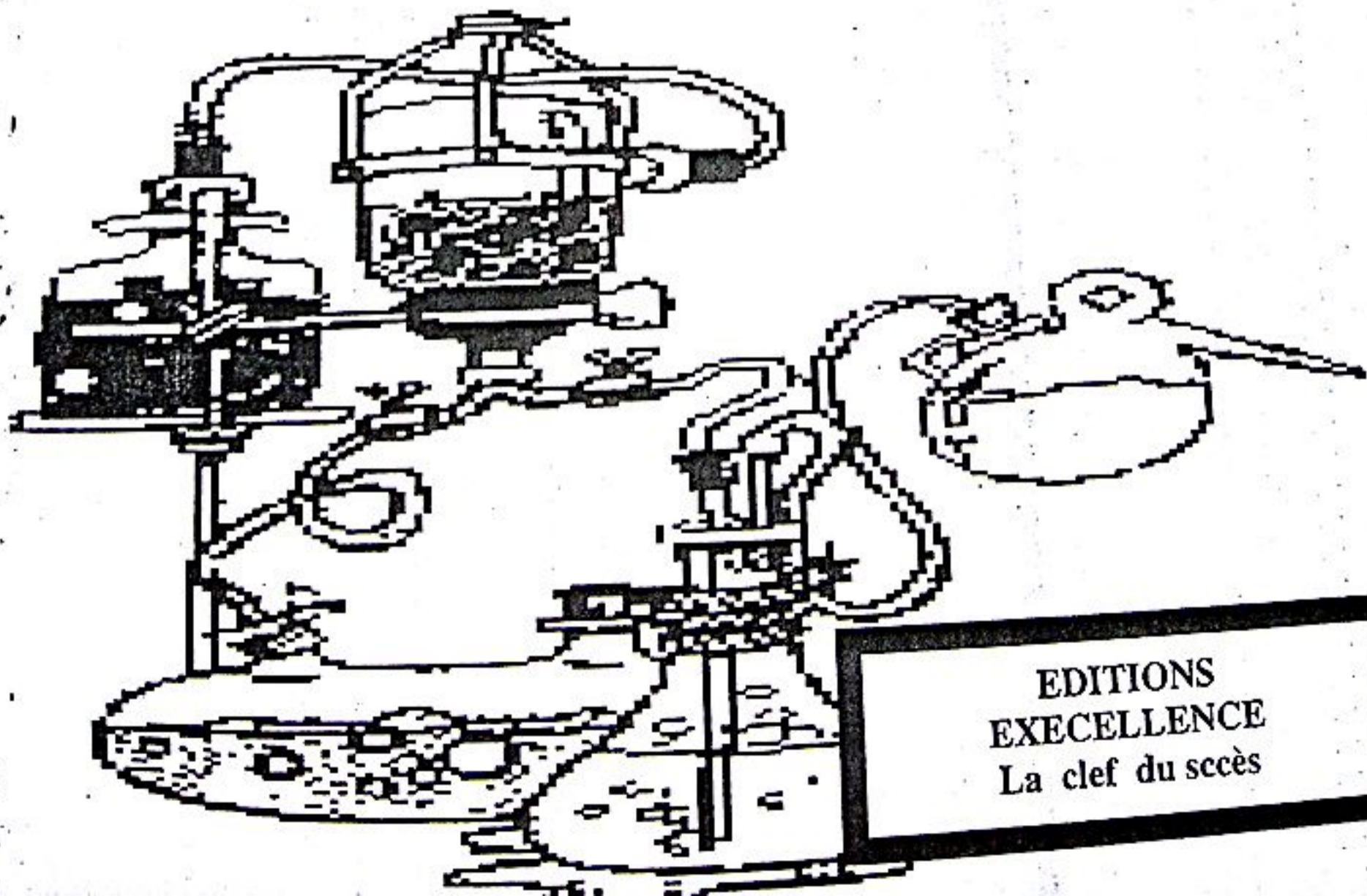
$$n_{01} - n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \quad n_{02}$$

$$2n_{02} = 3n_{01} - 3n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$2C_S V_S = 2C_{01} V_{01} - 3n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

$$C_S = \frac{3C_{01} V_{01} - 3n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{2V_S}$$

application numérique :  $C_S = 0,17 \text{ mol/L} \Leftrightarrow C_0 = 10C_S = 1,7 \text{ mol/L}$

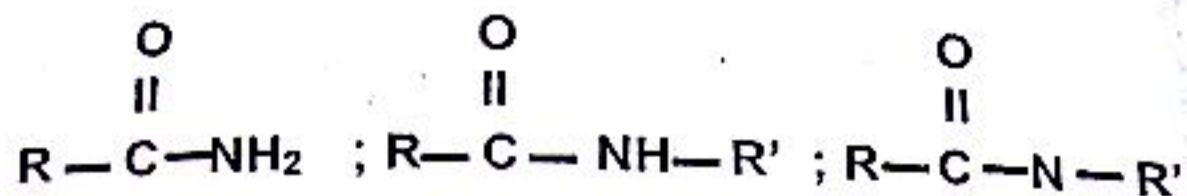


EDITIONS  
EXCELLENCE  
La clef du succès



Acides carboxyliques

La formule d'un amide s'écrit selon les cas



Amide non  
Substituée

Amide  
N-substituée

Amide  
N-N substituée

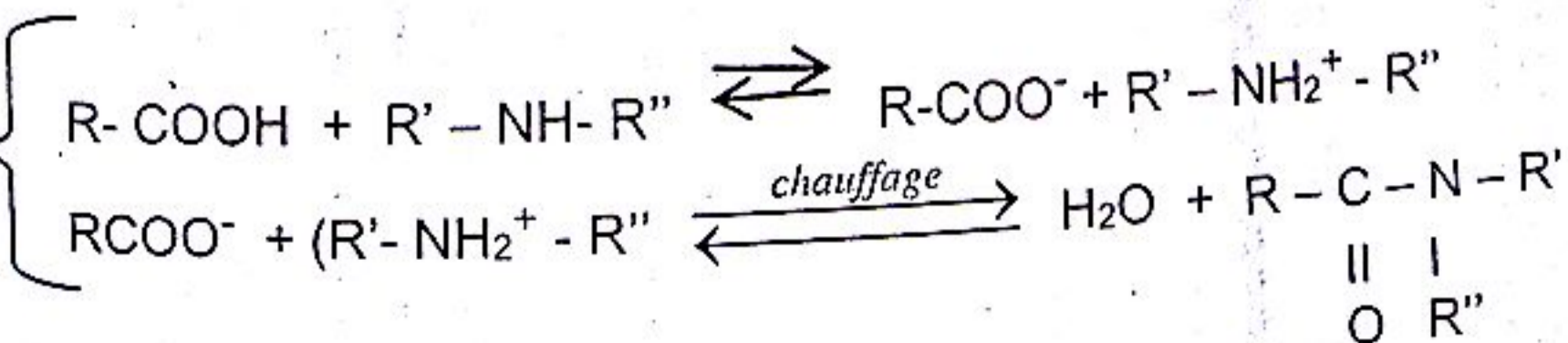
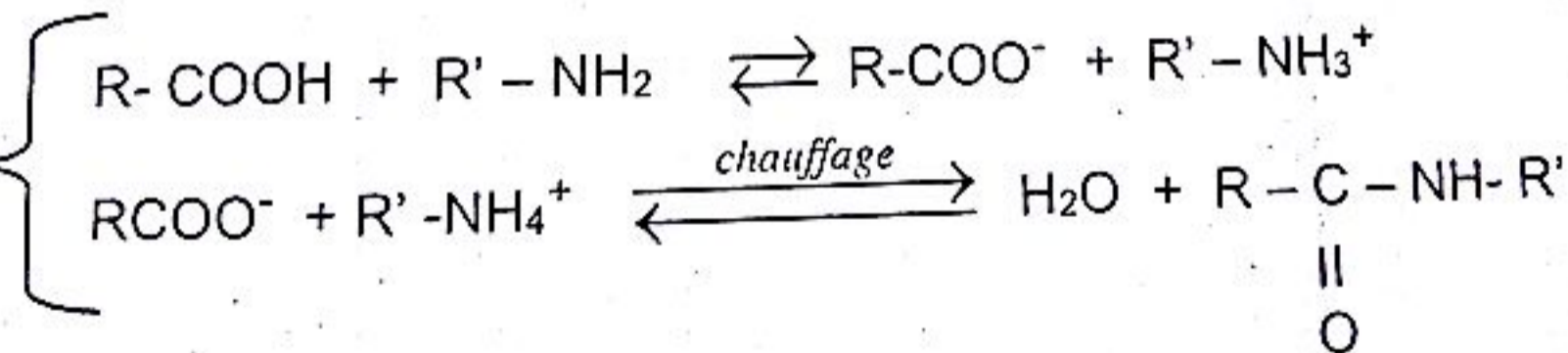
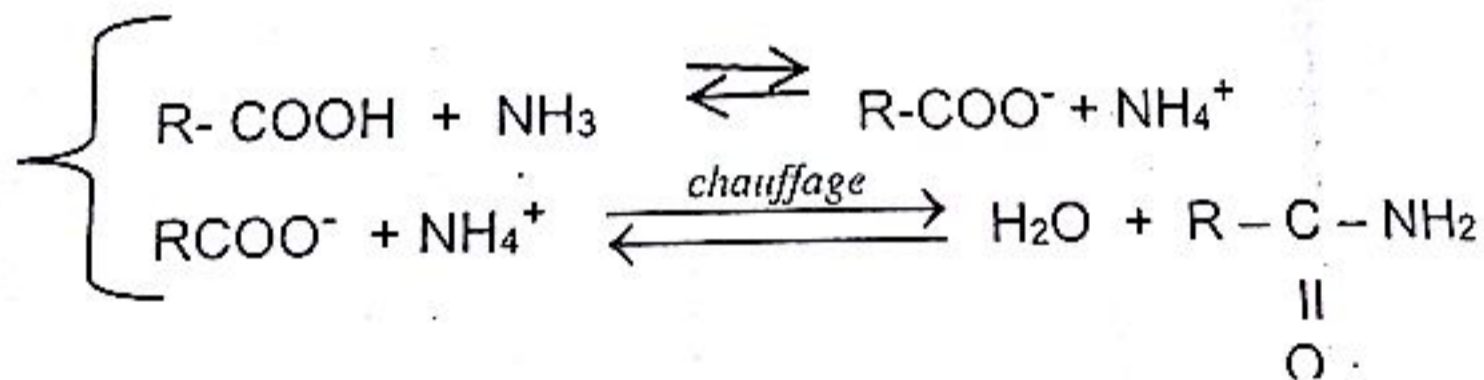
L'action de

- l'ammoniac,
- d'une amine primaire,
- d'une amine secondaire

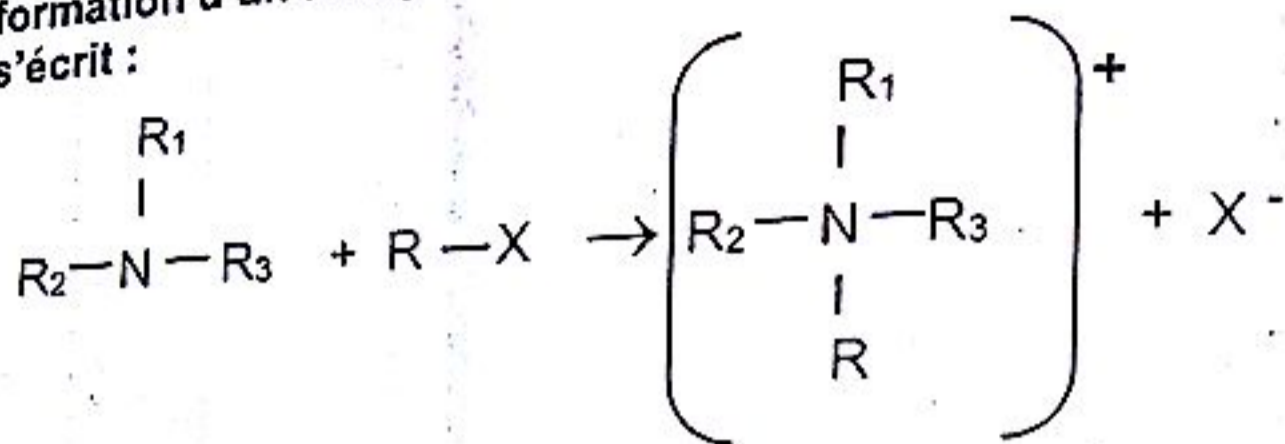
conduit à la formation d'un carboxylate d'ammomium ou d'un carboxylate d'alkylammomium.

Ce carboxylate porté à haute température se deshydrate avec formation d'un amide.

Les équations-bilan correspondantes peuvent s'écrire



• Alkylation  
 On appelle alkylation toute réaction au cours de laquelle un groupe alkyle fixe sur une molécule.  
 L'alkylation d'une amine tertiaire par un dérivé halogéné conduit à la formation d'un halogénure d'ammonium quaternaire. L'équation-bilan s'écrit :



L'alkylation d'une amine primaire ou d'une amine secondaire est relativement complexe car on obtient en général un mélange de plusieurs produits

Lorsqu'on fait réagir un excès de dérivé halogéné  $R' - X$  sur une amine primaire  $R - NH_2$ , on obtient un mélange :

- d'amine secondaire  $R - NH - R'$ ;

- d'amine tertiaire  $R - N - R'$



- et d'halogénures  $R - NH_3X$ ,  $R - NH_2X$ ,  $R - N - HX$ ,  $R - N - R'X$

(Pour simplifier nous avons utilisé les formules statistiques).

La première étape s'écrit  $R - NH_2 + R' - X \rightarrow R - NH_2X$

Le composé formé réagit à son tour sur l'amine primaire

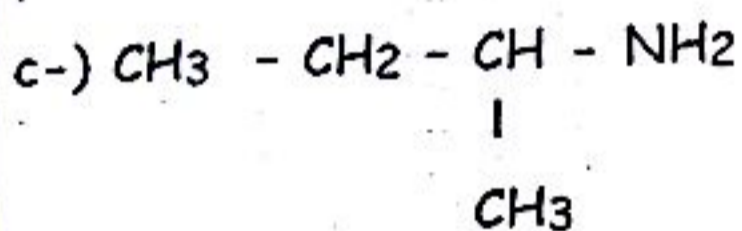
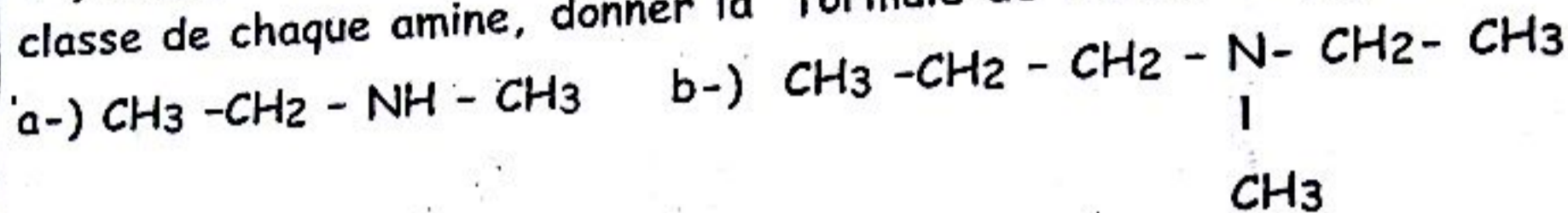
$$R - NH_2 + R - NH_2X \rightarrow R - NH - R' + R - NH_3X$$

Les réactions se poursuivent et deviennent de plus en plus complexes car les produits formés peuvent se comporter aussi comme des réactifs.

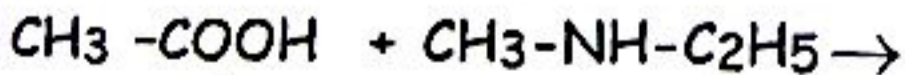
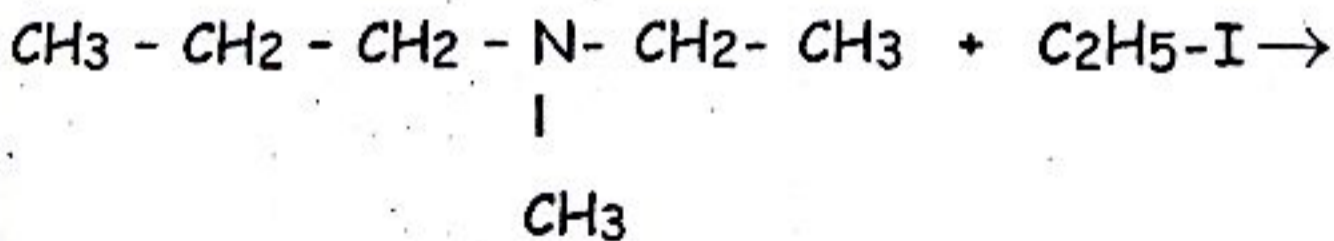
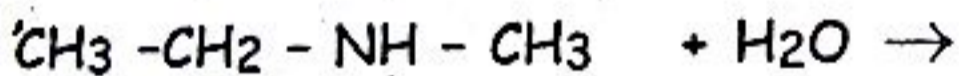
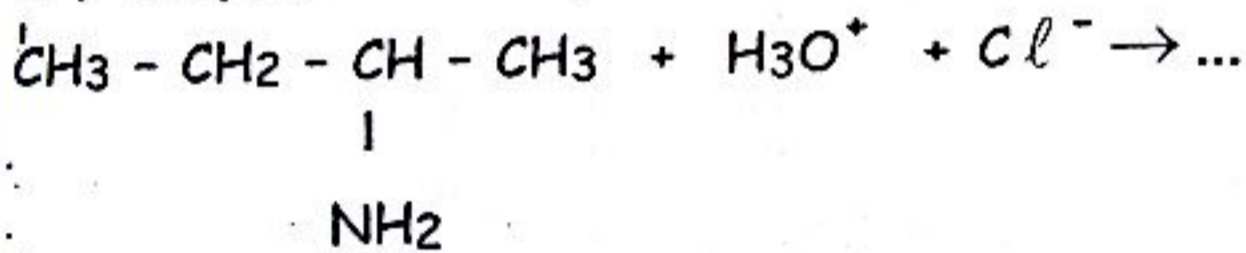


Avez-vous appris votre cours ?

1-) Donner les noms des amines dont les formule suivent. Préciser la classe de chaque amine, donner la formule de l'acide conjugué.



2-) Compléter les équations suivantes



3-) Ecrire la formule d'une amine à chaîne carbonée saturée comportant n atomes de carbone.

Ecrire la formule semi-développée d'une amine tertiaire à chaîne carbonée saturée de masse molaire 73 g/mol.



1

1-) Le pH d'une solution d'éthylamine de concentration  $C = 0,10 \text{ mol/L}$  est d'environ 12 alors que celui d'une solution de soude de même concentration molaire est 13

a-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction traduisant l'action de l'eau sur l'éthylamine. Montrer qu'il s'agit d'une réaction acido-basique.

b-) Expliquer la différence de pH entre les deux solutions.

2-) On considère une monoamine primaire à chaîne carbonée saturée non cyclique.

a) Exprimer la formule brute d'une telle amine comportant  $n$  atomes de carbone. Exprimer en fonction de  $n$  le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.

b) Une masse de 27 g d'une telle amine contient 5,22 g d'azote. Quelle est sa formule brute ? Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles des amines primaires et donner leur nom.

2

On dissout 1,18 g d'une amine aliphatique dans un peu d'eau. On ajoute 3 gouttes de rouge de méthyle. On y verse progressivement une solution molaire de chlorure d'hydrogène. La solution prend la couleur de la forme acide de l'indicateur quand on a versé 20 mL d'acide.

1-) Calculer la masse molaire moléculaire de l'amine.

2-) Trouver la formule brute de l'amine.

3-) Ecrire les formules semi-développées possibles de ce corps. Préciser le nom et la classe de chaque amine envisagée.

4-) Ecrire l'équation traduisant l'action de l'amine sur la solution de chlorure d'hydrogène.

Calculer la masse de sel obtenu par évaporation de la solution obtenue en fin de dosage.

3

1-) On envisage 4 composés non cycliques de formule brute  $C_3H_xO_y$  appartenant à 4 fonctions chimiques différentes. Chacun de ces composés ne comporte qu'un seul groupement fonctionnel et les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons simples, sans atome d'oxygène intercalé.

a) Donner pour chacun de ces composés : sa formule brute, sa formule développée, sa fonction chimique et son nom.

b) Pour deux d'entre eux, au choix, on indiquera une réaction caractéristique de leur fonction. (On ne demande pas d'écrire les équations des réactions).

2-) La chaîne carbonée restant la même, trouver un composé de formule brute  $C_3H_mO_nN$  ne comportant qu'un seul groupe fonctionnel.

Donner pour ce composé, sa formule développée plane, sa fonction chimique et son nom. Indiquer une réaction caractéristique de sa fonction. (On ne demande pas d'écrire les équations des réactions)

4

1-) Ecrire les formules semi-développées de tous les alcènes.

2-) On hydrate le but-2-ène en présence de catalyseur.

Nommer l'alcool obtenu, préciser sa classe sa formule semi-développée et montrer qu'il existe 2 formes énantiomères que l'on représentera.

3-) On fait réagir l'alcool obtenu sur le dichromate de potassium en milieu acide. Quel est le type de réaction ?

Ecrire la formule semi-développée du composé obtenu et le nommer.

4-) Le 2-bromobutane obtenu par action du bromure d'hydrogène sur le but-2-ène réagit avec l'éthylamine. On effectue une seule réaction d'Hoffmann qui donne l'amine secondaire.

Ecrire l'équation de la réaction qui traduit l'action de bromure d'hydrogène sur le but-2-ène.

Ecrire l'équation de la réaction qui traduit l'action du 2-bromobutane sur l'éthylamine.

L'amine obtenue est-elle chirale ? Justifier.

5

On donne le composé de formule  $NH_2 - (CH_2)_{10} - COOH$

1-) Donner le nom du composé ( le groupe amino se comporte comme une chaîne latérale ).

2-) Ecrire les équations des réactions possibles entre ce composé et l'eau.

3-) Peut-on former un polyamide simplement à partir de ce composé ?

Si oui, écrire le motif de base de ce nylon 11.

6

1-) Une amine à chaîne carbonée non cyclique et saturée a pour masse molaire moléculaire 73 g/mol. Elle réagit mole à mole avec le monochlorométhane pour conduire à un seul chlorure d'ammonium quaternaire.

a) Pouvez-vous de ces indications déduire la classe de l'amine ?

b) Indiquer la formule semi-développée et le nom de l'amine.

c) Donner la formule et le nom de l'acide conjugué.

2-) Une amine de formule  $C_4H_{11}N$  réagit sur l'iodométhane en au moins deux étapes.

a) Que peut-on en conclure quant à la classe de l'amine ?

b) Lors de l'action de l'iodométhane sur l'amine, on constate qu'une mole de l'amine peut fixer deux moles d'iodométhane. La classe de l'amine est-elle totalement déterminée ? Quelles sont les formules développées possibles de l'amine ?

c) Quand on fait réagir un excès d'iodométhane sur l'amine on obtient un composé de formule  $[(CH_3)_3-N-CH_2-CH_2-CH_3]^+ + I^-$ . En déduire la formule développée de l'amine.

7

1-) Une amine B ne comportant que des groupes aliphatiques saturés traitée par le chlorométhane ne peut conduire qu'à une amine tertiaire (et aux chlorures qui leur correspondent) et à un chlorure d'ammonium quaternaire de masse molaire moléculaire 150,5 g/mol

a) Quelles sont les formules semi-développées envisageables pour B ?

b) L'amine B peut être obtenu par action du 2-chloropropane sur un amine B'. Quelles sont les formules développées des amines B et B' ?

2-) Une amine A a  
a) Cette amine réagit avec le chlorure d'éthanoyle.  
Que peut-on en conclure ?  
b) Une étude de la réaction de l'amine A avec le monochloroéthane conduit à un seul chlorure d'ammonium quaternaire. En déduire les formules développées de l'amine A. Possibilité de stéréoisomères ?

2-) Une amine A a pour formule brute  $C_4H_{11}N$ .

a) Cette amine réagit aussi bien sur le monochloroéthane que sur le chlorure d'éthanoyle.

Que peut-on en conclure quant à sa classe ?

b) Une étude quantitative montre qu'une mole de A peut réagir avec 4 moles de monochloroéthane.

En déduire les formules développées de A

L'amine A possède-t-elle deux énantiomères ? Si oui, représenter les deux stéréoisomères

## 8

1-) Quelle est la formule générale  $C_xH_yN$  d'une amine aromatique comportant qu'un seul cycle ?

(Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle).

2-) L'analyse d'une telle amine fournit pour l'azote un pourcentage massique de 13,08.

a-) Déterminer n

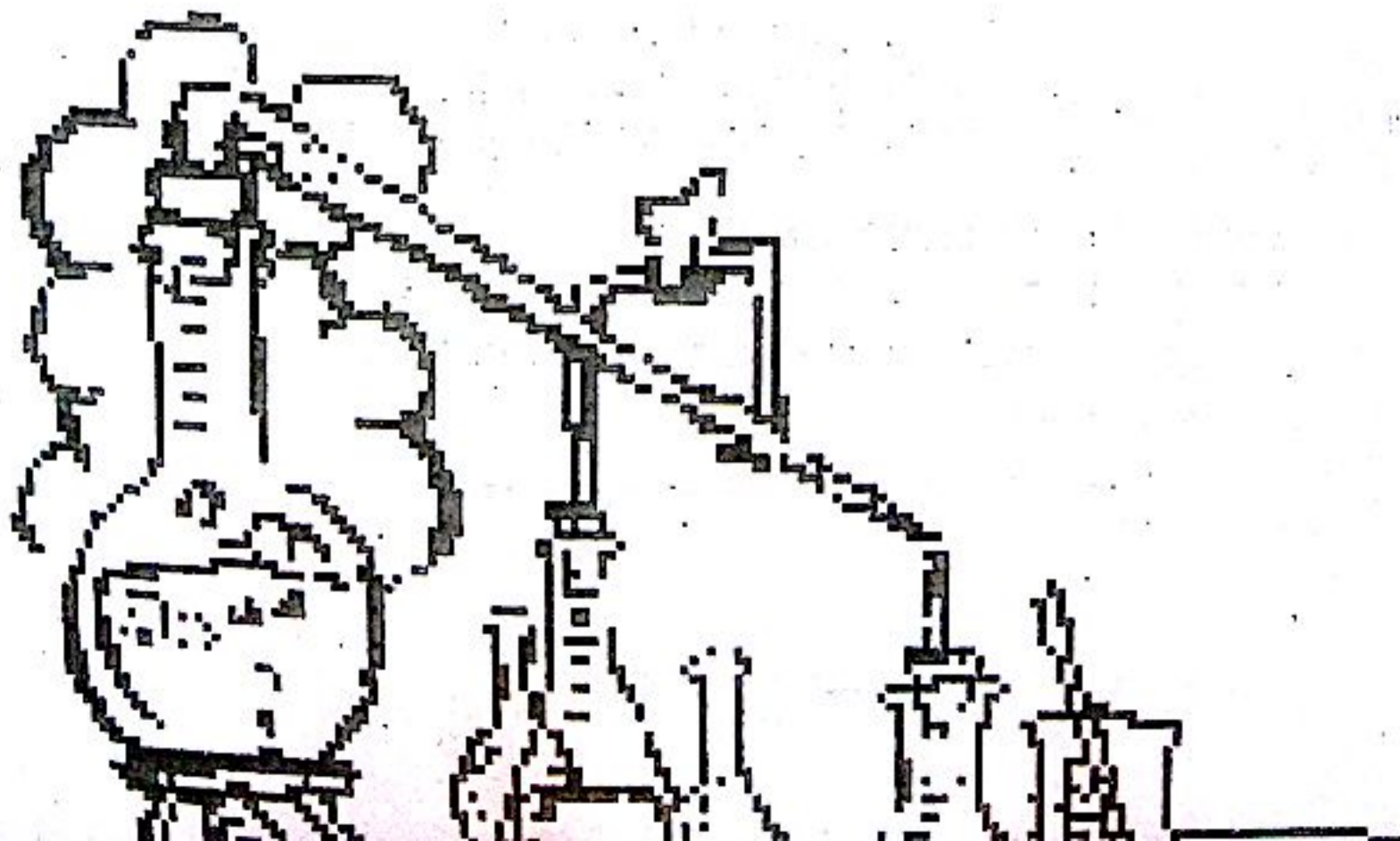
b-) Ecrire les formules semi-développées des différents isomères et donner leurs noms.

3-) L'un de ces isomères est une amine secondaire.

Quels produits obtient-on lorsqu'on traite cette amine par du chlorure d'éthanoyle ?

Quelle quantité minimale faut-il utiliser pour qu'elle réagisse totalement sur 0,1 mole de chlorure d'éthanoyle ?

Ecrire l'équation-bilan de la réaction.



# EXERCICES

## COMPLÉMENTAIRES



### C9

L'aniline  $C_6H_5-NH_2$  peut être obtenue par réduction en milieu acide du nitrobenzène  $C_6H_5-NO_2$  par du fer.

Le nitrobenzène résulte de l'action de l'acide nitrique  $HNO_3$  sur le benzène  $C_6H_6$ .

On introduit dans un ballon les masses  $m_1 = 30,0$  g de limaille de fer et  $m_2 = 15,0$  g de nitrobenzène ; puis quelques grains de pierre ponce.

On ajoute ensuite  $V = 65$  mL de solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 1,0$  mol/L et on adapte un réfrigérant à eau.

Le ballon est ensuite chauffé modérément pendant deux heures.

On laisse refroidir puis on ajoute 40 mL de solution de soude à 5 mol/L.

On extrait ensuite l'aniline formée, la masse obtenue est  $m' = 7,52$  g.

1-) Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du nitrobenzène sachant qu'il se forme de l'eau.

Cette réaction est-elle une addition ? une substitution ? une élimination ?

2-) A quelle famille organique appartient l'aniline ?

3-) Dans le protocole présenté ci-dessus, il se forme dans un premier temps l'ion anilinium

a-) Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction pour les couples  $C_6H_5-NO_2 / C_6H_5-NH_3^+$  et  $Fe^{2+} / Fe$ .

b-) En déduire l'équation de la réaction qui se produit en milieu acide entre le fer et le nitrobenzène.

4-) Vérifier que le nitrobenzène est le réactif limitant.

5-) La soude introduite en fin de réaction a un double but : éliminer les ions hydronium en excès et transformer les ions anilinium en molécule d'aniline.

Ecrire l'équation de la réaction de l'ion hydroxyde avec :

- l'ion hydronium ;

- l'ion anilinium.

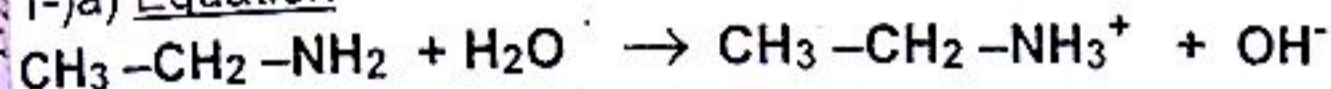
6-) Calculer le rendement de la réaction

On donne : masse volumique de l'aniline =  $1,03$  g/cm<sup>3</sup>

# CORRECTION



1- a) Equation



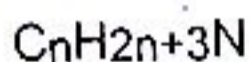
$\text{H}_2\text{O}$  libère un proton  $\text{H}^+$  : l'eau se comporte comme un acide ;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  fixe un proton  $\text{H}^+$  : l'amine joue le rôle de base.

La réaction est une réaction acido-basique.

b-) L'hydroxyde de sodium se dissocie totalement alors que l'éthylamine se dissocie partiellement.

2-) a) Formule brute en fonction de n



- Pourcentage en masse de l'azote

$$\%N = \frac{14 \times 100}{14n + 17}$$

b-) Formule brute

27 g du composé renferment 5,22 g d'azote : le pourcentage massique

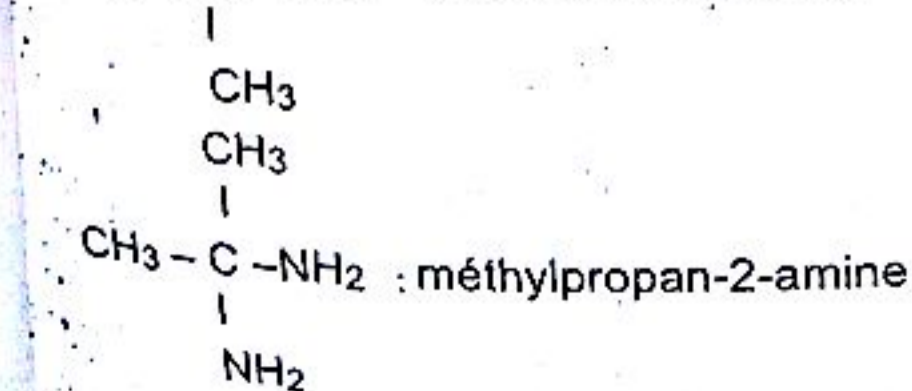
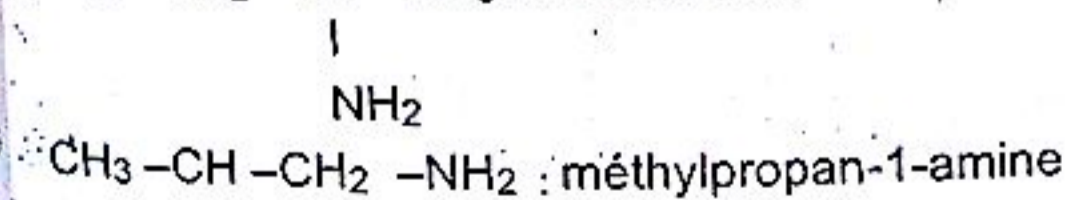
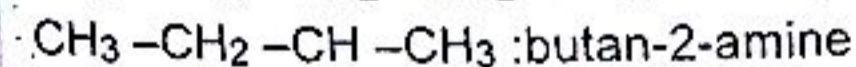
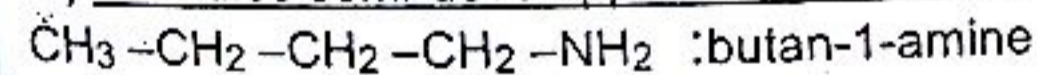
de l'azote peut s'écrire :  $\%N = \frac{5,22 \times 100}{27}$

Nous pouvons donc écrire  $\%N = \frac{14 \times 100}{14n + 17} = \frac{5,22 \times 100}{27}$

Les calculs donnent  $n = 4$ .

La formule du composé est donc  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ .

c-) Formules semi-développées et noms des amines primaires



2

1-) Masse molaire de l'amine.

Soit  $m$  la masse de l'amine,  $M$  la masse molaire de l'amine, le nombre de moles d'amine ayant réagi est  $n_{\text{amine}} = \frac{m}{M}$ .

Le nombre de moles d'acide additionné pour avoir l'équivalence est  $CAVA$  ( $CA$  étant la concentration molaire de l'acide,  $VA$  le volume d'acide)  
A l'équivalence nous avons

$$n_{\text{amine}} = \frac{m}{M} = CAVA \Rightarrow M = \frac{1,18}{1 \times 20 \times 10^{-3}} = 59 \text{ g/mol.}$$

2-) Formule brute

La formule de l'amine est de la forme  $C_nH_{2n+3}N$ , sa masse molaire est  $M = 14n + 17$ .

Ecrivons que la masse molaire est égale à 59 g/mol :  
 $M = 14n + 17 = 59 \rightarrow n = 3$ .

La formule brute est  $C_3H_9N$ .

3-) Formules semi-développées

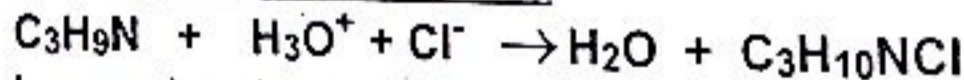
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$  : propan-1-amine (amine primaire)

$CH_3 - \underset{\substack{| \\ NH_2}}{CH} - CH_3$  : propan-2-amine (amine primaire)

$CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{NH} - CH_2 - NH_2$  : N-méthyléthanamine (amine secondaire)

$CH_3 - N(CH_3)_2$  : N,N-diméthylméthanamine ou triméthylamine (amine tertiaire).

4-) Equation de la réaction



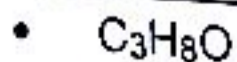
Le nombre de moles de sel formé est égal au nombre de moles d'acide ayant réagi c'est-à-dire  $CAVA$ .

La masse de sel obtenu est donc égale à

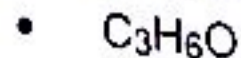
$$m_{\text{sel}} = CAVA M_{\text{sel}} = 1 \times 20 \times 10^{-3} = 1,91 \text{ g}$$

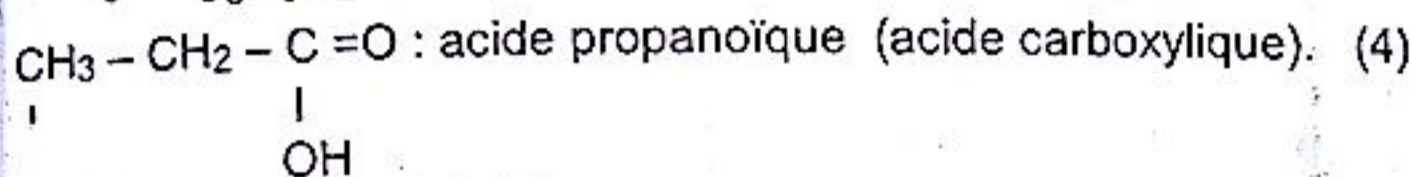
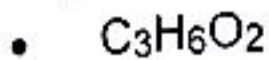
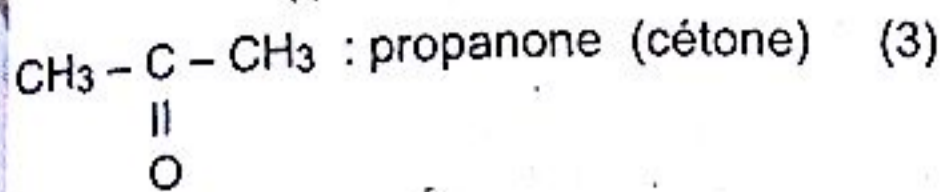
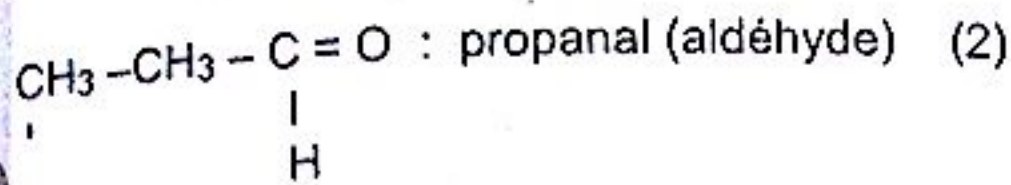
3

1-)a) Formules brutes

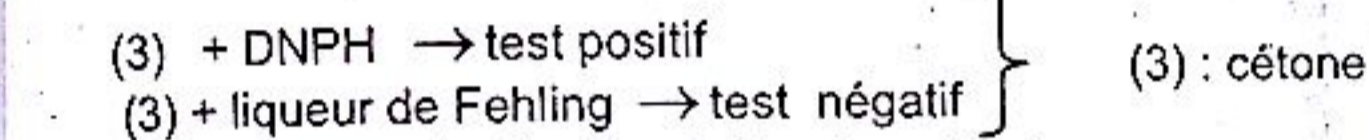
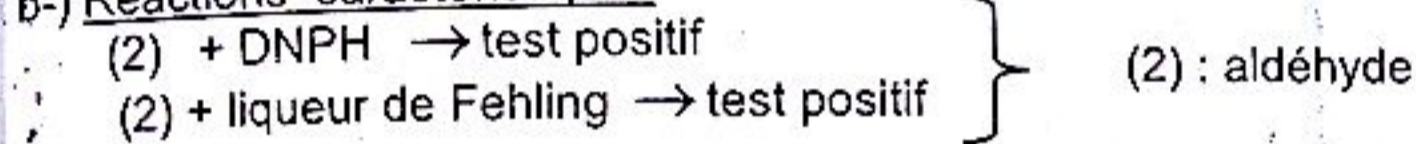


$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$  : propan-1-ol (alcool). (1)

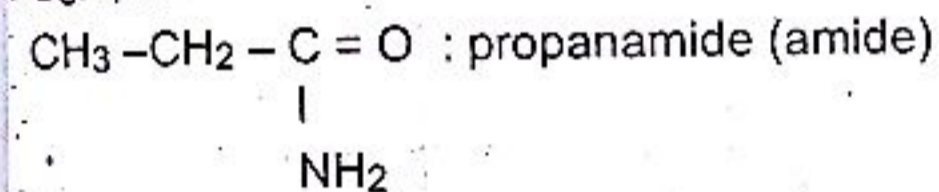
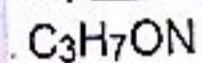




b-) Réactions caractéristiques

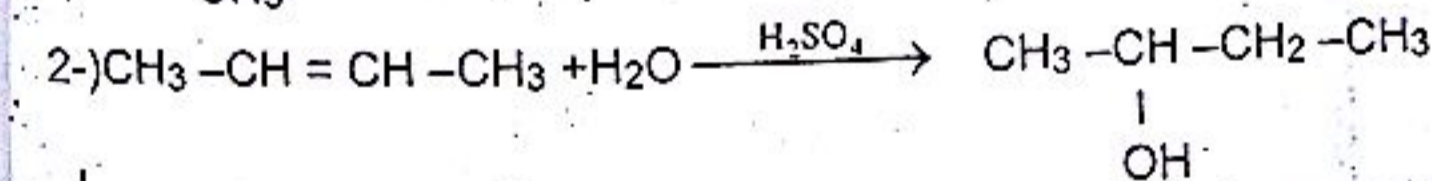
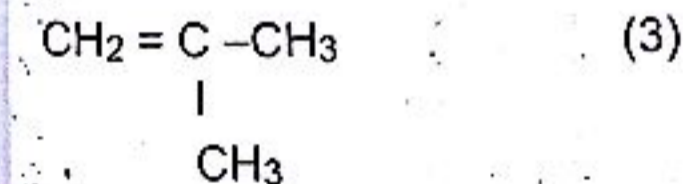
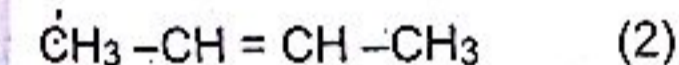
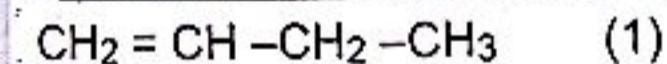


2-) Formule semi-développée et fonction chimique



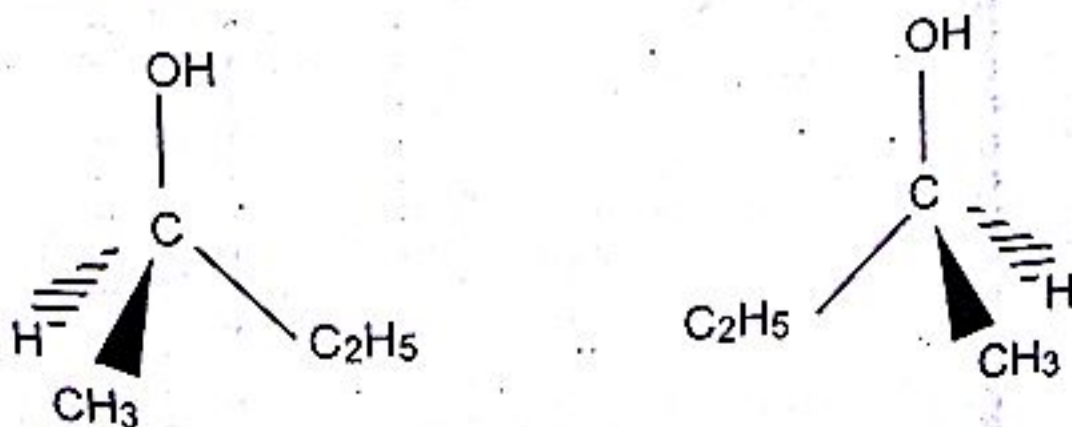
4

1-) Formule semi-développée de  $\text{C}_4\text{H}_8$



Butan-2-ol (alcool secondaire)

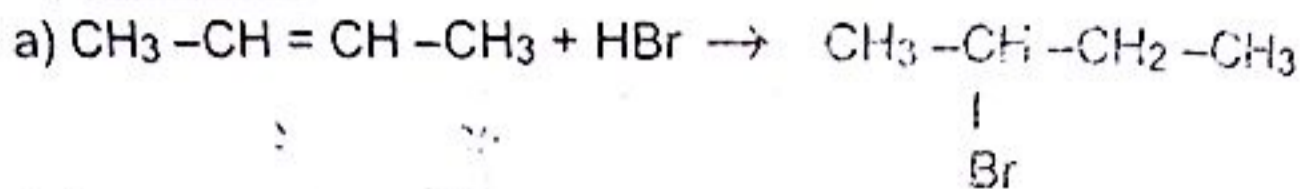
Enantiomères de l'alcool



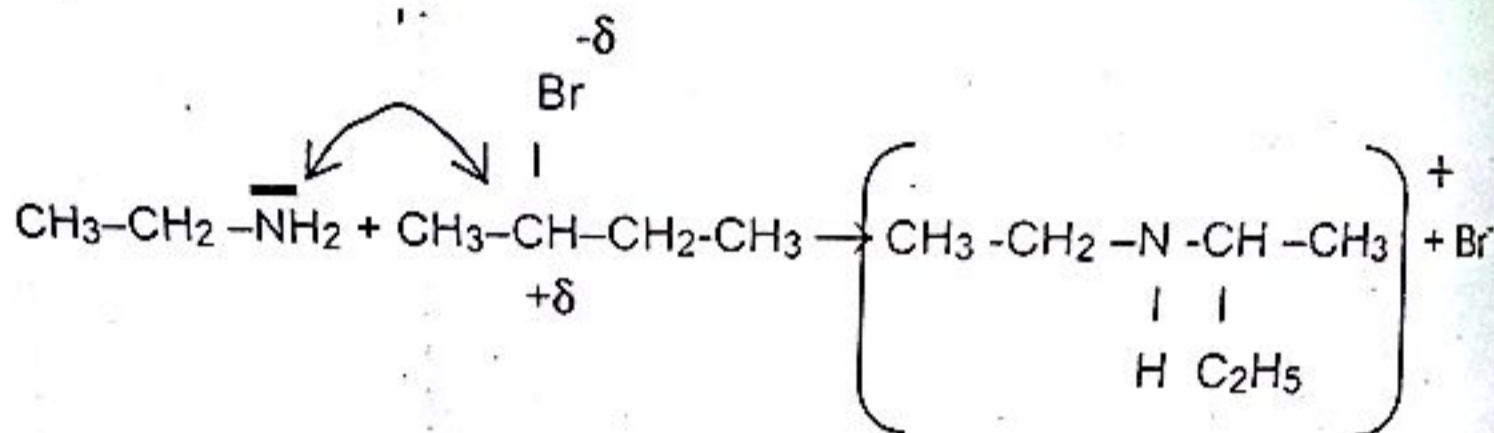
3-) Type de réaction : oxydation ménagée.

b-) Formule semi-développée du composé obtenu :  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

4-) Equations



b-)



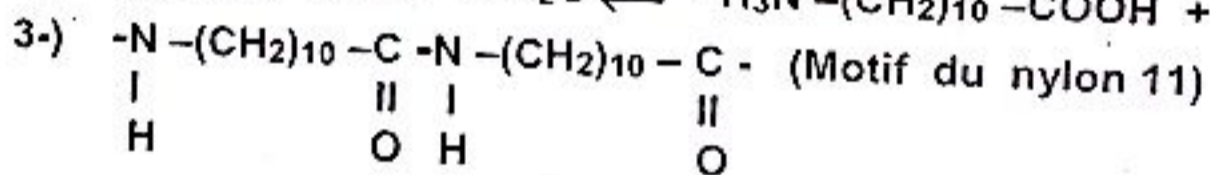
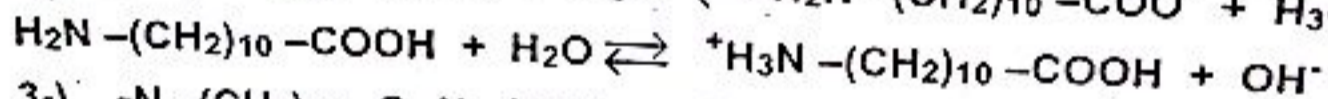
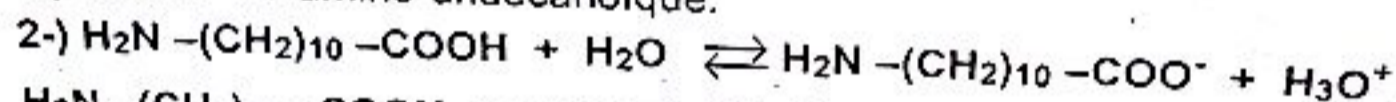
L'amine secondaire obtenue a pour formule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_3$

L'amine est chirale ; la molécule comporte un carbone asymétrique.

5

Réponses

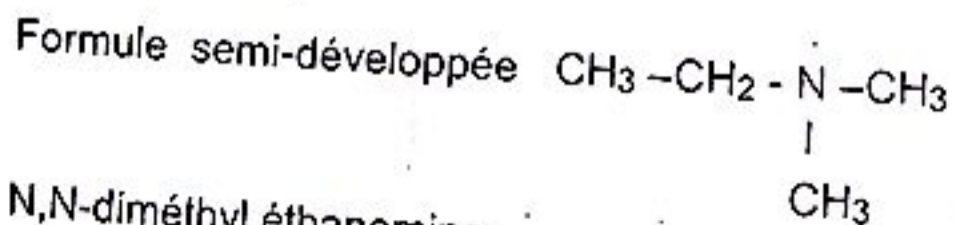
1-) Acide -11-amino-undécanoïque.



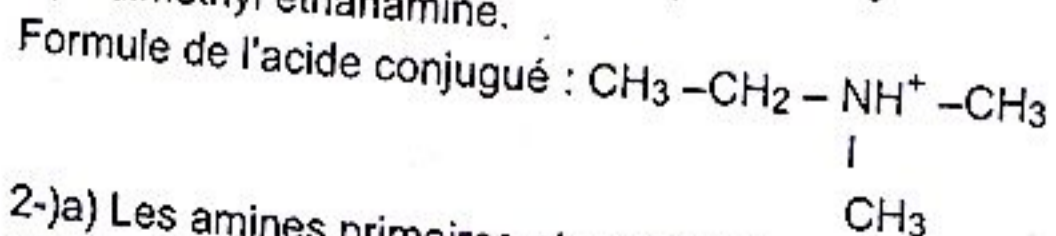
6

1-) a) L'amine est tertiaire.

b-) Sa formule brute est  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ .

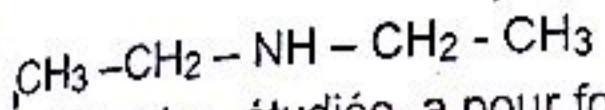
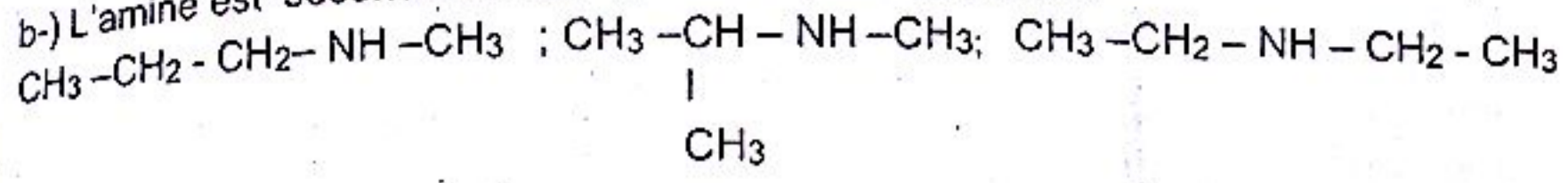


N,N-diméthyl éthanamine.

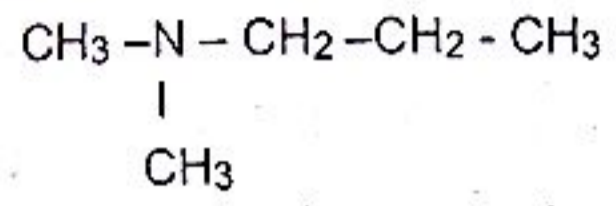


2-) a) Les amines primaires et secondaires réagissent sur les halogénures d'alkyle en plus d'une étape : l'amine est donc primaire ou secondaire.

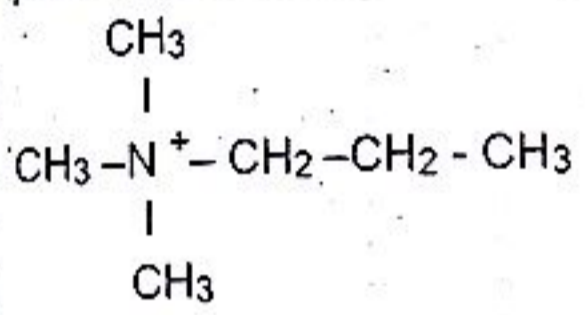
b-) L'amine est secondaire : les formules possibles sont :



c-) L'amine étudiée a pour formule semi-développée :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$   
 L'action de l'iodoéthane en excès donne dans un premier temps une amine tertiaire de formule



puis dans un deuxième temps un ion ammonium quaternaire de formule

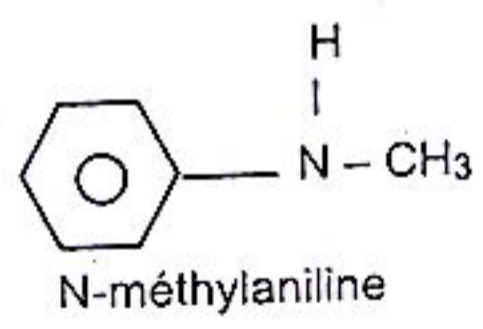
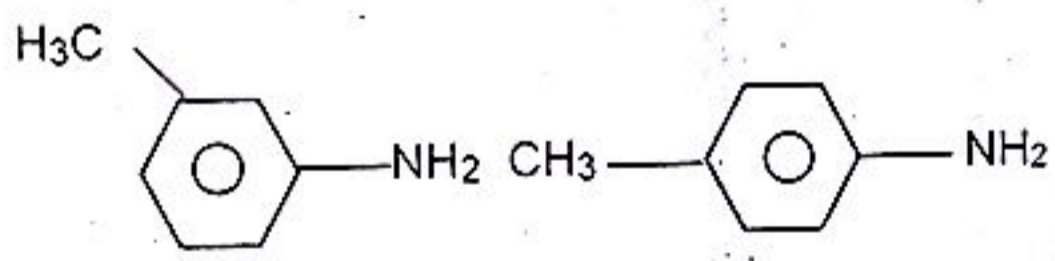
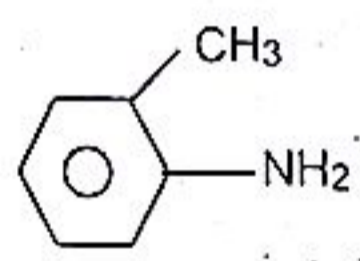


**8**  
Réponses

1-)  $\text{C}_{n+6}\text{H}_{2n+7}\text{N}$

2-) a)  $n = 1$

b-) 2-méthylaniline ; 3-méthylaniline ; 4-méthylaniline



3-) 0,2 mol.

**"LABOR OMNIA VINCIT IMPROBUS"**

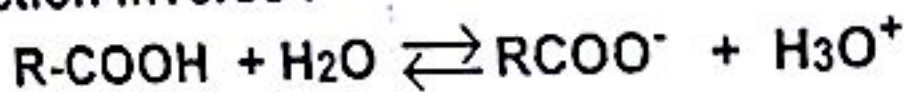
CHAPITRE  
3

# ACIDES CARBOXYLIQUES ET FONCTIONS DERIVEES

## Acides

- Action sur l'eau

Les acides réagissent sur l'eau : la réaction est limitée par la réaction inverse.



- Action sur les bases

Une solution aqueuse d'acide carboxylique peut être dosée par une solution de base forte.

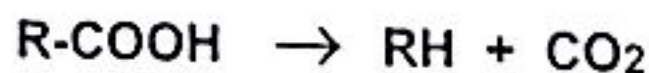


- Action sur les métaux

Les acides réagissent sur certains avec dégagement d'hydrogène.

- Décarboxylation

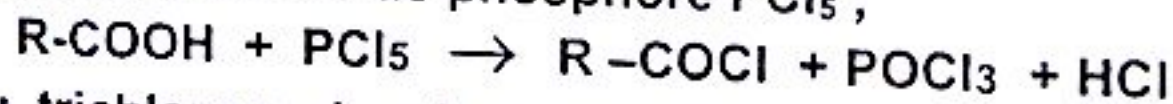
Chauffés en présence de catalyseur les acides carboxyliques peuvent libérer une molécule de dioxyde de carbone à partir d'une molécule.



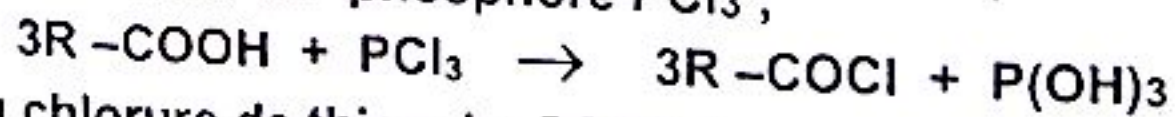
## Chlorures d'acyle

Les chlorures d'acyle sont obtenus en traitant les acides carboxyliques par :

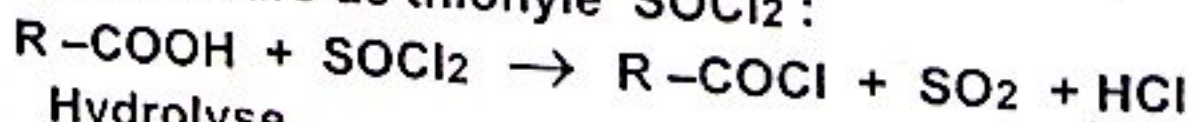
- du pentachlorure de phosphore  $PCl_5$  ;



- du trichlorure de phosphore  $PCl_3$  ;

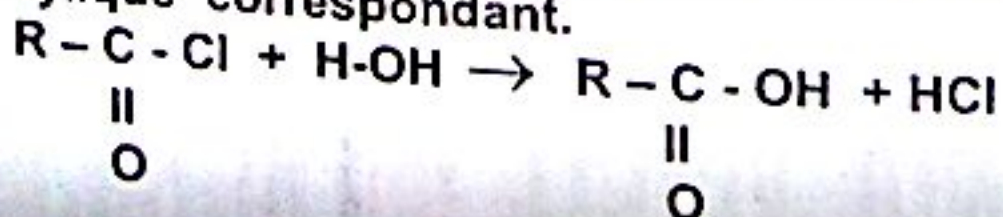


- du chlorure de thionyle  $SOCl_2$  :



- Hydrolyse

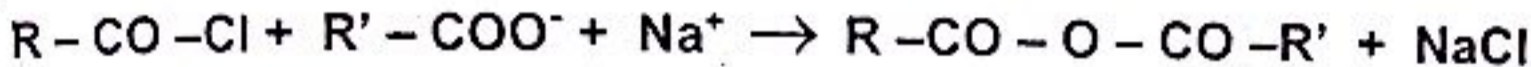
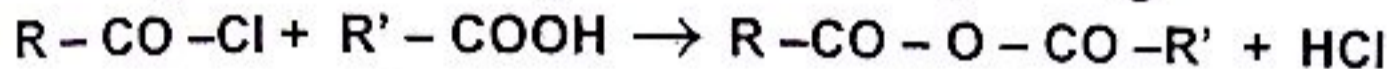
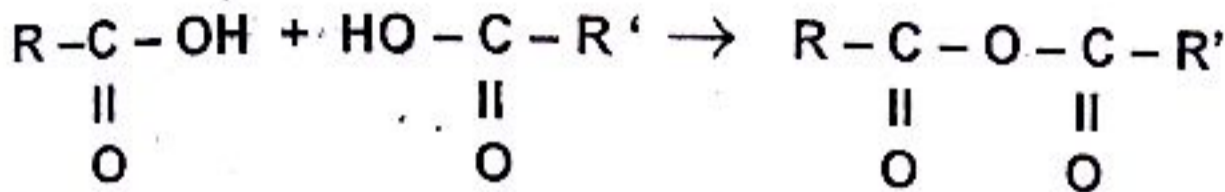
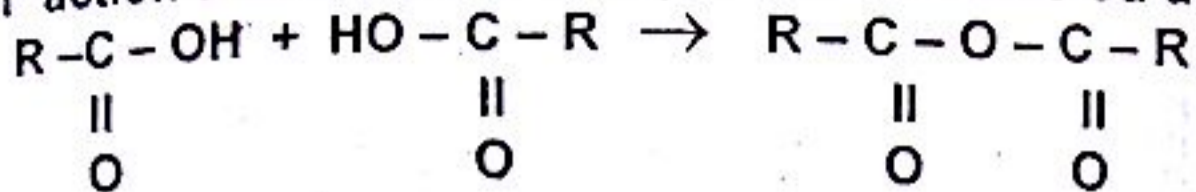
Les chlorures d'acyle s'hydrolysent en donnant l'acide carboxylique correspondant.



## Anhydrides d'acide

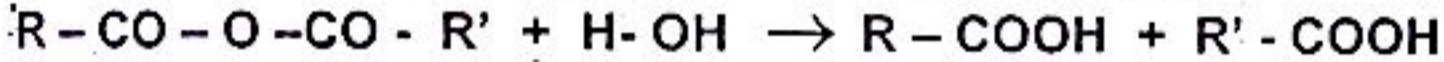
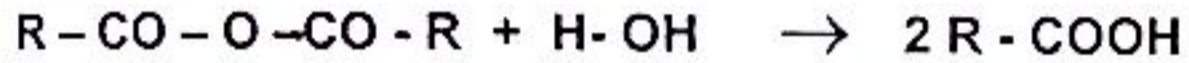
Les anhydrides d'acide peuvent être obtenus

- par élimination d'eau à partir de deux fonctions carboxyliques ;
- par action d'un chlorure d'acyle sur un acide ou un ion carboxylate



### Hydrolyse

Les anhydrides réagissent facilement avec l'eau même à froid, mais la réaction est lente.

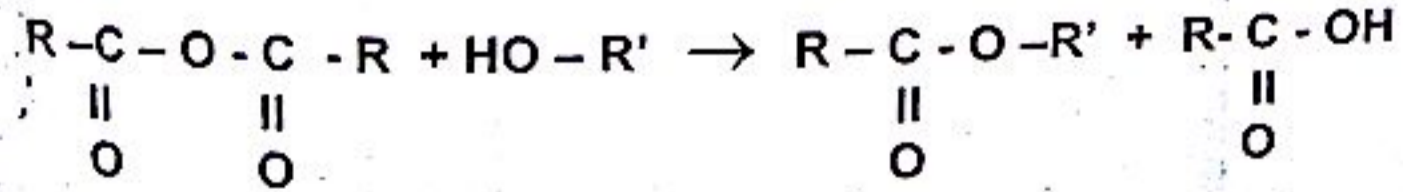
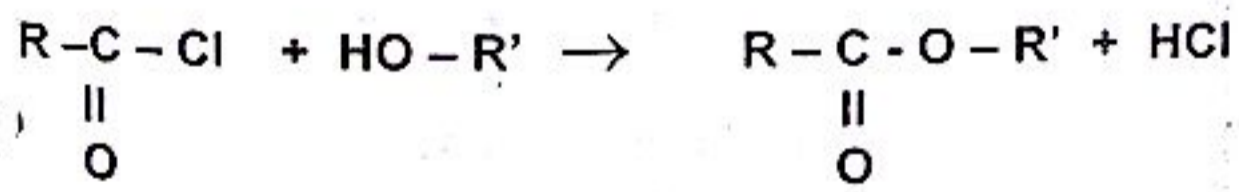
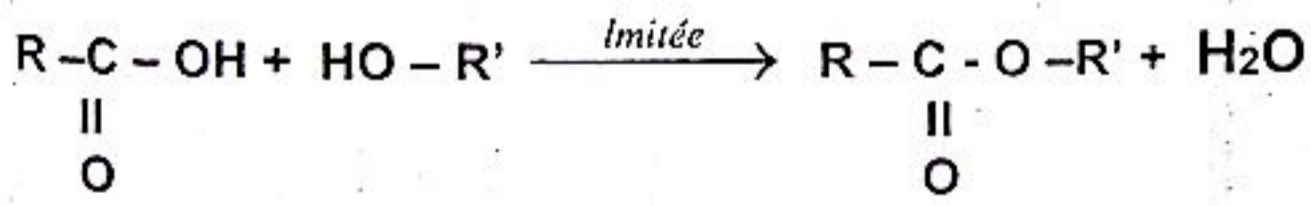


## Esters

Un ester peut être préparé par plusieurs méthodes.

- par action d'un acide carboxylique sur alcool (estérification directe);
- par action d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide sur un alcool (estérification indirecte)

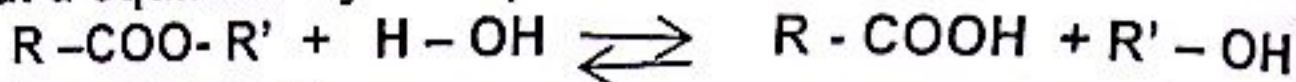
L'estérification indirecte est une réaction rapide et totale.



Le terme « polyester » est surtout utilisé pour désigner les produits formés lors des réactions qui se produisent entre les polyalcools et les polyacides ou leur dérivés (chlorure d'acyle ou anhydride d'acide)

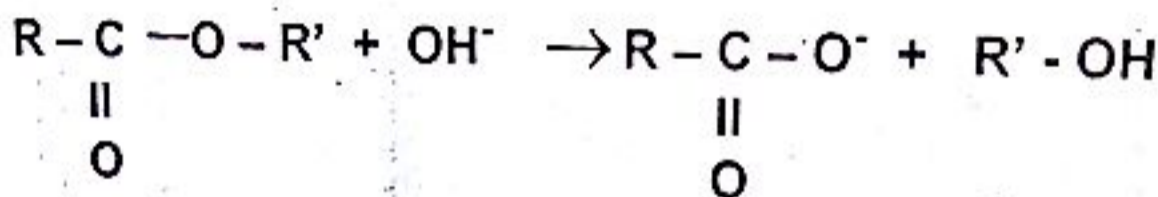
• Hydrolyse

L'hydrolyse d'un ester est une réaction lente et limitée: elle conduit à un état d'équilibre dynamique :

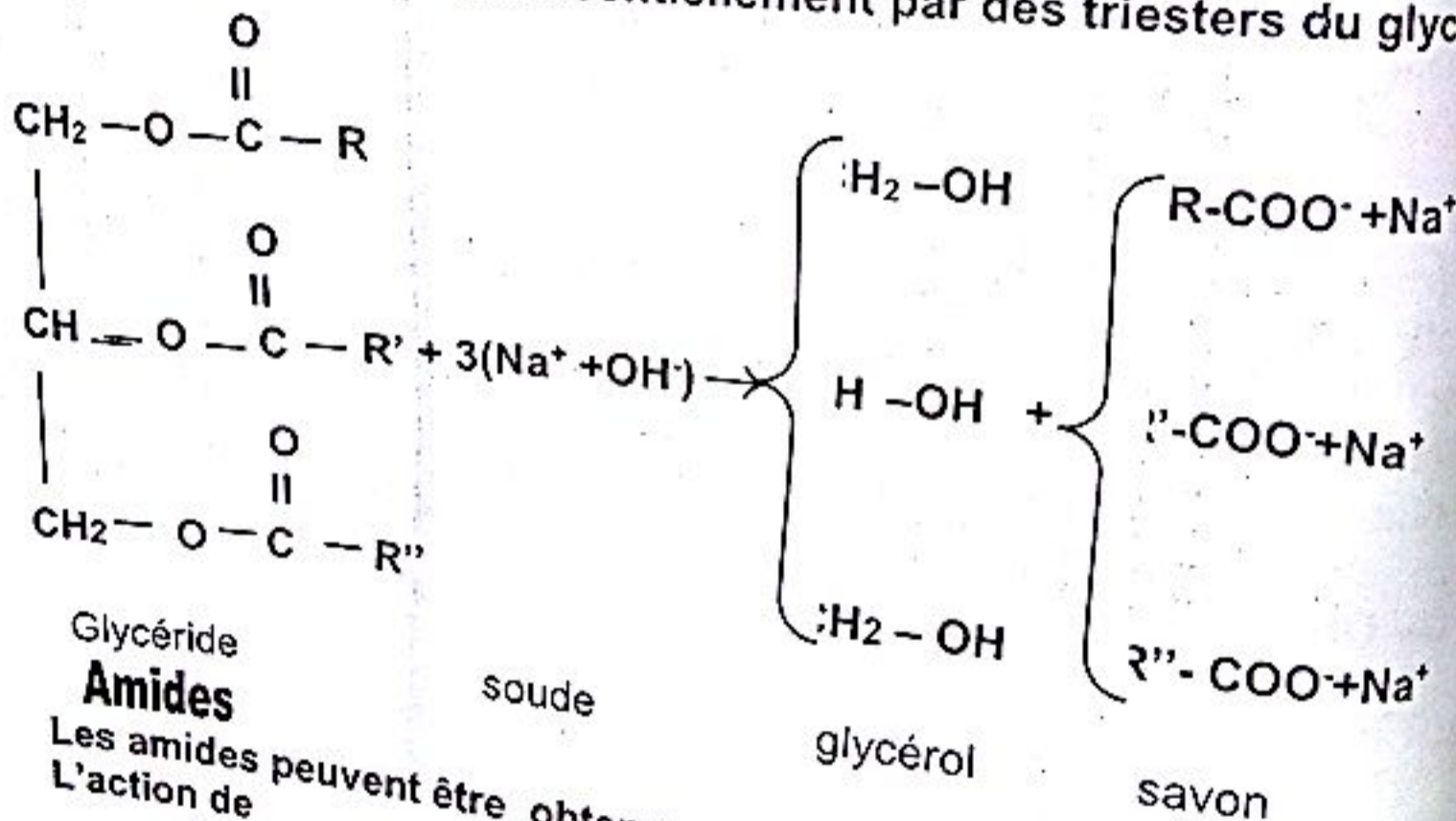


• Saponification

Les esters réagissent sur les bases fortes telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium. La réaction porte le nom de saponification.



La saponification conduit à la fabrication du savon lorsqu'elle est effectuée sur des esters particuliers. Les corps gras (graisses, huiles,...) sont constitués essentiellement par des triesters du glycérol



**Amides**

Les amides peuvent être obtenus à partir des acides, L'action de

- l'ammoniac,
- d'une amine primaire,
- d'une amine secondaire

conduit à la formation d'un carboxylate d'ammomium ou d'un carboxylate d'alkylammonium. Ce carboxylate porté à haute température se deshydrate avec formation d'un amide.



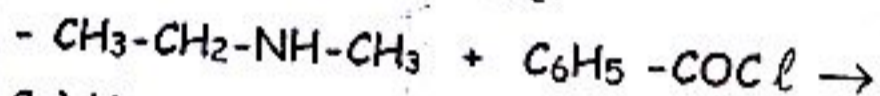
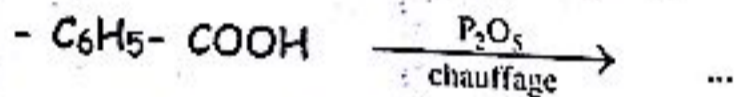
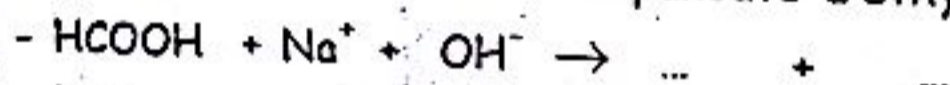
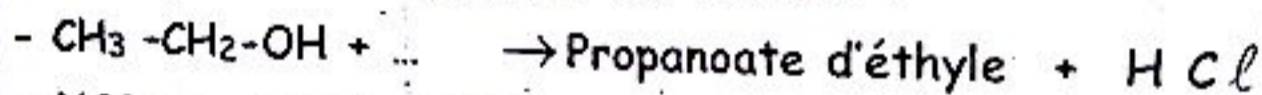


Avez-vous appris votre cours ?

a-) Ecrire les formules semi-développées de :

- acide méthylpropanoïque ;
- anhydride butanoïque
- 2-méthylbutanoate d'isobutyle ;
- N,N-diéthyléthanamide.

b-) Compléter les équations ci-dessous :



c-) Un ester carboxylique  $\text{R-COO-CH}_3$  est chauffé en présence d'hydroxyde de sodium. Le composé sodide obtenu a pour masse molaire  $M = 124 \text{ g}$ .

Trouver la formule brute de l'ester sachant que R est un groupe alkyle. Ecrire deux formules développées possibles de E.

d-) Une amine saturée contient en masse 31,3% d'azote. Trouver sa formule brute.

Trouver la formule semi-développée de l'amine A sachant que l'action de l'acide éthanoïque sur cette amine conduit à la N,N-diméthyléthanamide.

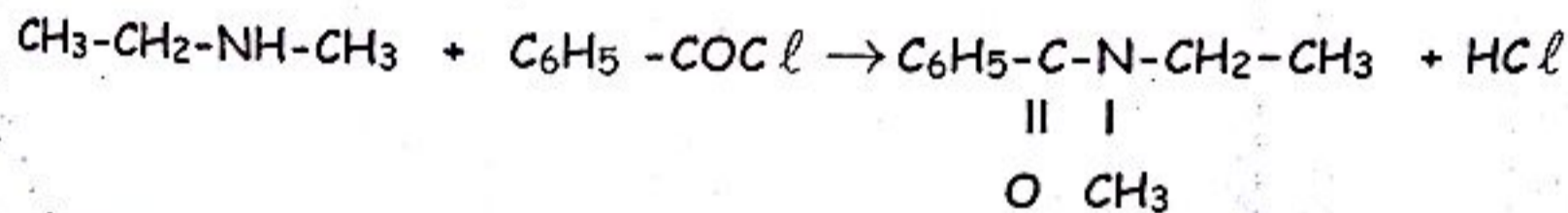
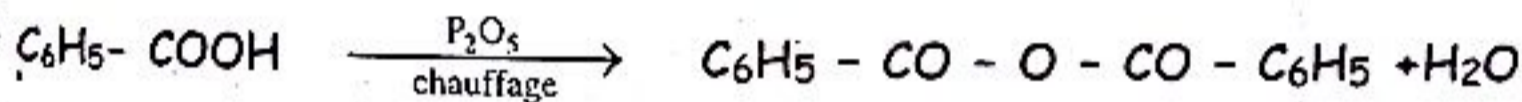
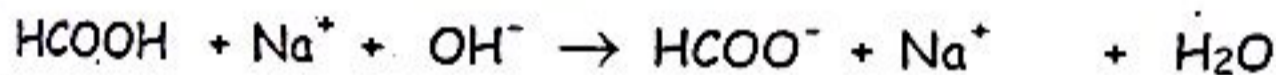
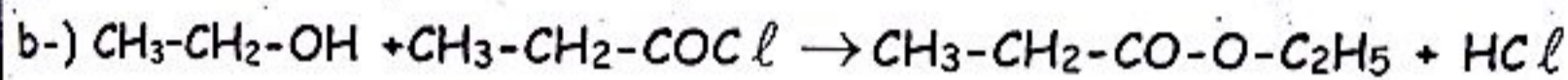
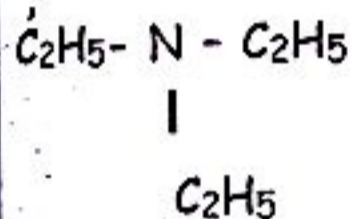
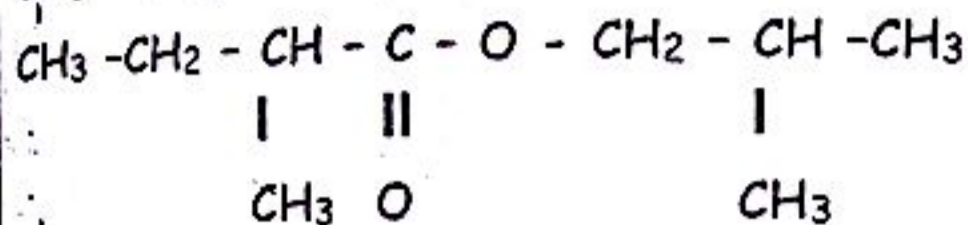
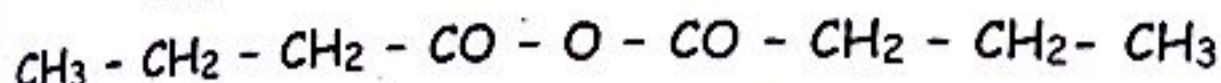
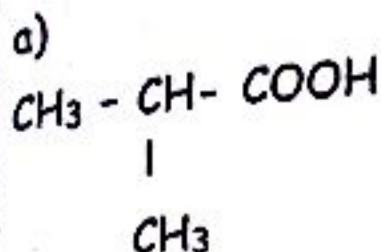
Ecrire l'équation-bilan correspondante.

e-) On prépare de l'anhydride éthanoïque en faisant réagir du chlorure d'éthanoyle sur de l'éthanoate de sodium anhydre. Ecrire l'équation-bilan correspondante.

Indiquer une autre réaction possible permettant d'obtenir de l'anhydride éthanoïque.

f-) Quel est le motif du polymère obtenu par action de l'acide butane-dioïque sur la benzène-1,4-diamine

# REponses

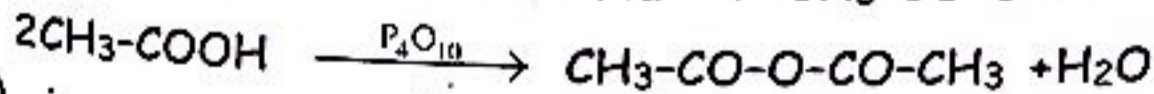
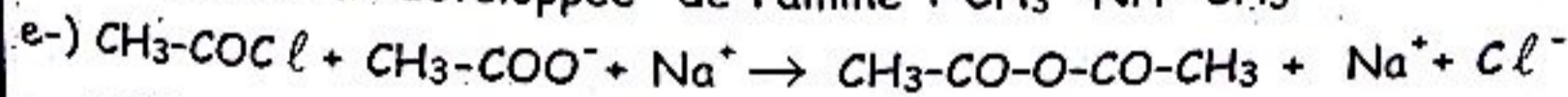


c-) Composé solide obtenu : R-COONa

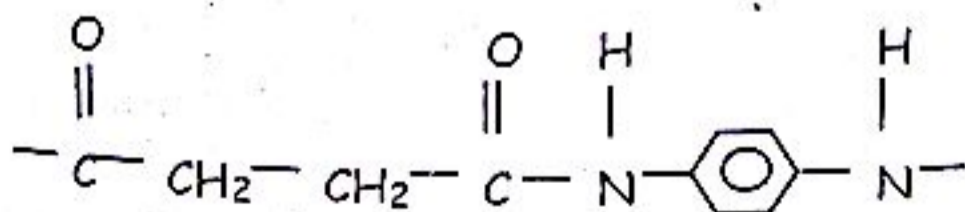
Formule du composé : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-COONa

d-) Formule de l'amine : C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N.

Formule semi-développée de l'amine : CH<sub>3</sub>-NH-CH<sub>3</sub>



f-)



1

L'hydrolyse de 1,85 g de chlorure d'acyle organique à chaîne carbonée saturée a donné 0,73 g de chlorure d'hydrogène et un composé C.  
La réaction est supposée totale.

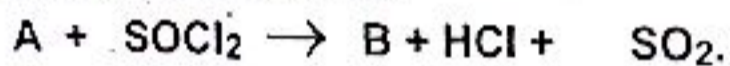
- 1-) Ecrire l'équation bilan correspondante.
- 2-) Déterminer la masse molaire moléculaire du chlorure d'acyle. Trouver sa formule brute.
- 3-) Ecrire la (les) formule(s) développée(s) possible(s) et donner le (les) nom(s).

2

L'analyse d'un composé organique A donne la composition centésimale suivante : 58,8% de carbone, 9,8% d'hydrogène et 31,4% d'oxygène.

1-) Déterminer la formule brute du composé A sachant que sa masse molaire est de 102 g/mol.

2-) Le composé A réagit sur le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) et donne un composé B suivant la réaction :



Le composé B réagit totalement avec le méthanol et donne un composé C ainsi que du chlorure d'hydrogène.

Quelles sont les fonctions respectives des composés A, B et C ?

3-) Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères possibles du composé A.

4-) Sachant que le corps A est une molécule chirale, quelle est sa formule développée et quel est son nom ? Représenter les deux énantiomères de A.

3

1-) On prépare un composé organique A à partir de l'oxydation du 3-méthylbutan-1-ol par un excès de solution de permanganate de potassium en milieu acide.

Quelle est la fonction de A ? Ecrire sa formule semi-développée

2-) L'opération d'oxydation dure 1 heure. Pendant ce temps, il se produit une réaction parasite entre l'alcool n'ayant pas réagi et le produit A formé par la réaction d'oxydation de l'alcool. Cela donne un composé B.

a-) Comment appelle-t-on cette réaction ?

b-) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

3-) Lorsque 8,8 g d'alcool ont réagi, 4,0 g de B sont formés. Calculer alors la masse du produit A formé.

4

On veut identifier un corps A dont la molécule est à chaîne carbonée saturée et ne possède qu'une fonction organique.

1-) Quand on fait réagir l'acide éthanoïque sur le corps A, il se forme un ester et de l'eau.

a-) Quel est le nom de cette réaction ? Donner la famille du corps A.

b-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction (on utilisera pour A sa formule générale).

c-) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

2-) A l'état in  
de concentra

A l'équilibre,  
corps A qui r

a-) Déterminer  
b-) Ecrire les  
c-) Préciser

5

1-) Un anhy  
M=102 g/mol  
Déterminer

2-) On fait ré

HC

Ecrire requ  
L'un des p

3-) La réac  
8 mL de l'a

La masse  
Trouver la

6

On a prép  
acide à ch

1-) Quelle  
possibles  
Donner le

2-) Pour i  
et B. Par

B peut être  
potassium

a-) Quelle  
En dédui

7

Au cours  
s'hydroly

L'acide g  
qu'un be

Pour ce  
masse r  
Par cor  
- une m  
- une m

2-) A l'état initial, on avait mélangé  $V=150$  mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration  $C=0,50$  mol/L avec une masse  $m_A = 3,70$  g du corps A. A l'équilibre, il reste  $n_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'acide éthanóique et  $m'_A = 1,85$  g du corps A qui n'a pas réagi.

a-) Déterminer la masse molaire moléculaire du corps A.

b-) Ecrire les formules semi-développées possibles du corps A.

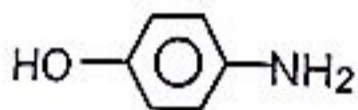
c-) Préciser la formule exacte du corps A sachant que sa molécule est chirale.

5

1-) Un anhydride d'acide à une chaîne carbonée saturée et une masse molaire  $M=102$  g/mol.

Déterminer sa formule semi-développée. Donner son nom.

2-) On fait réagir l'anhydride précédent sur le 4-aminophénol, de formule



Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Donner les noms des produits obtenus.

L'un des produits est un médicament ; lequel à votre avis ?

3-) La réaction précédente est réalisée à partir de 5,45 g de 4-aminophénol et de 8 mL de l'anhydride.

La masse volumique de l'anhydride est  $1080$  kg/m<sup>3</sup>.

Trouver la masse théorique de médicament qu'on peut obtenir.

6

On a préparé un ester E de masse molaire 88 g/mol à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée.

1-) Quelle est la formule brute de l'ester ? Ecrire les formules développées possibles correspondant à l'ester.

Donner le nom de chacun de ces esters.

2-) Pour identifier cet ester, on en saponifie 4,40 g : on obtient deux composés A et B. Par distillation, on récupère une masse de B  $m(B) = 2,98$  g.

B peut être facilement oxydé en cétone par une solution de permanganate de potassium.

a-) Quelle est la nature chimique de B ? Quelle quantité en obtient-on ?

En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule développée.

b-) Identifier l'ester E et écrire l'équation-bilan de sa saponification.

7

Au cours du temps, les triglycérides d'une matière grasse s'altèrent en s'hydrolysant lentement en acide gras et en glycérol.

L'acide gras libéré par le beurre a une odeur rance, ce qui permet de détecter qu'un beurre n'est pas frais. On cherche quel est cet acide gras.

Pour cela on isole l'acide gras que l'on notera  $A=C_xH_yO_z$ , on détermine sa masse molaire, on trouve  $M(A) = 88$  g/mol.

Par combustion d'une masse  $m_A=0,127$  g de A, on récupère :

- une masse  $m = 0,254$  g de dioxyde de carbone,

- une masse  $m' = 0,104$  g d'eau.

- 1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion.
- 2-) Déterminer la formule brute de A.
- 3-) Sachant que A est un acide gras, donner sa formule semi-développée. Donner son nom officiel.

**8**

On voudrait préparer un savon en partant d'huile d'olive et d'hydroxyde de potassium KOH.

L'huile d'olive contient essentiellement de l'oléine qui est le triester du glycérol de l'acide oléique.

- 1-) Ecrire la formule semi-développée du glycérol (ou propane-1,2,3-triol)
- 2-) L'acide oléique a pour formule  $C_{17}H_{33}COOH$ , sa chaîne carbonée est linéaire et présente une double liaison entre  $C_9$  et  $C_{10}$ .
- 3-) Ecrire la formule semi-développée de l'oléine

Ecrire l'équation bilan de formation du savon.

Quels sont les composés obtenus ? Les nommer.

- 4-) On dispose d'un corps gras renfermant de l'oléine. Ce corps gras est caractérisé par son indice de saponification qui est, en première approche, la masse en milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier le triester contenu dans 1 g de matière grasse. L'indice de saponification de l'oléine est 156. Calculer le pourcentage en masse d'oléine dans ce corps gras envisagé.

**9**

- 1-) Ecrire la formule développée de chacun des composés suivants :
  - éthanol ;
  - éthane-1,2-diol (glycol) ;
  - propane-1,2,3-triol (glycérol).

2-) Ecrire les équations des réactions conduisant à la préparation de l'éthanol et du glycol hydratation.

3-) Pour préparer le glycérol, on hydrolyse la butyrine, triester du glycérol et de l'acide butanoïque.

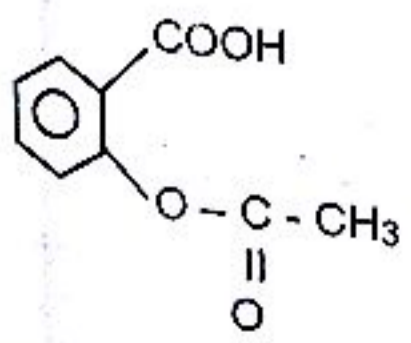
Ecrire l'équation bilan de la réaction.

- 4-) On veut préparer du trinitrate de propane-1,2,3-triol (ou nitroglycérine).

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Calculer la masse de trinitroglycérine obtenue à partir de 9,2 g de glycérol.

**10**

L'aspirine ou acide acétylsalicylique a pour formule demi-développée



Sa masse molaire est  $M = 180 \text{ g/mol}$

L'aspirine  
 1-) Nom  
 fonctions  
 2-) L'acti  
 Lesquelle  
 Préciser  
 Que peut  
 3-) Un co  
 solution  
 (réaction  
 Après ret  
 complète  
 solution  
 Pour dé  
 une solu  
 L'équival  
 a-) Calcul  
 d'aspirin  
 b-) Ecrire  
 Calculer  
 c-) En dé  
 Calculer  
 comprim  
**11**  
 L'acide  
 températ  
 l'éthanol  
 La formu  
 HA peut  
 éthanoïq  
  
 (138g/

l'aspirine réagit à chaud sur la soude.

1-) Nommer les fonctions oxygénées présentes dans la molécule. Encadrer ces fonctions.

2-) L'action des ions  $\text{OH}^-$  sur l'aspirine met en jeu deux types de réactions. Lesquelles ?

Préciser pour chaque réaction la fonction concernée

Que peut-on dire de chacune des réactions au niveau cinétique ?

3-) Un comprimé d'aspirine dosé à 500mg est broyé puis mélangé à 10 mL de solution de soude molaire. L'ensemble est chauffé pendant quelques minutes (réaction 1).

Après refroidissement ; on verse l'ensemble dans une fiole jaugée 200 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution (S).

Pour déterminer l'excès d'ions hydroxyde, on dose 10 mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,02 mol/L.

L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 10 mL.

a-) Calculer la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine.

b-) Ecrire l'équation bilan support du dosage (on notera réaction 2)

Calculer la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  dans la prise d'essai.

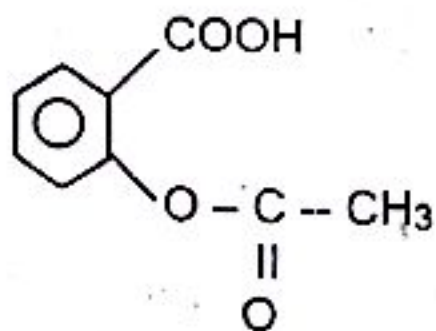
c-) En déduire la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  consommée par la réaction 1.

Calculer la masse d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé. L'indication « aspirine dosé à 500 mg » est-elle exacte ?

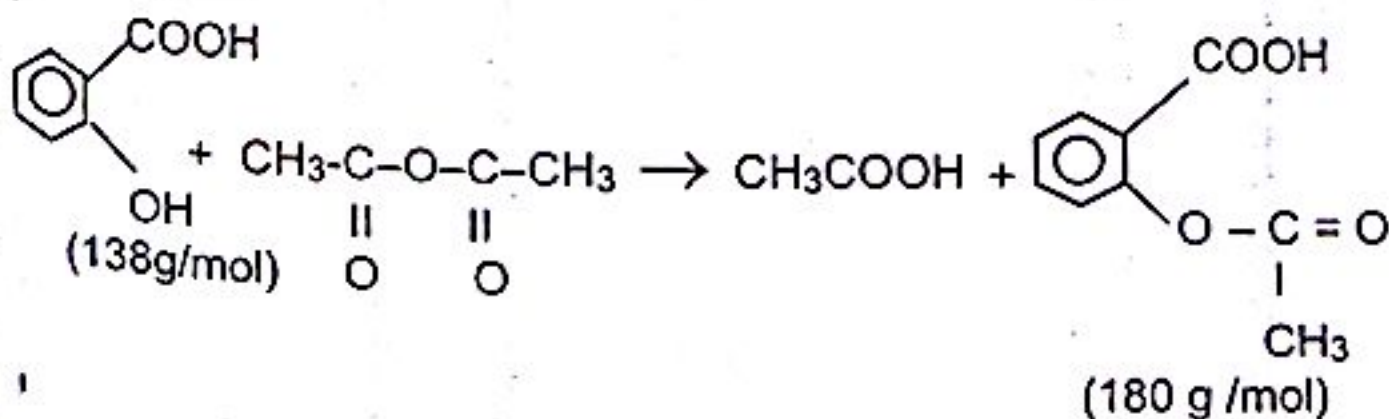
11

L'acide acétylsalicylique noté HA est un acide faible. Il est solide à la température ordinaire, peu soluble dans l'eau (3,3 g/L à 20°C), soluble dans l'éthanol. On se propose de faire la synthèse de HA.

La formule semi-développée de HA est



HA peut être obtenu en faisant réagir l'acide salicylique avec l'anhydride éthanoïque.



On introduit dans un erlenmeyer, 10 g d'acide acétylsalicylique et une quantité suffisante d'anhydride éthanoïque. On ajoute 5 gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffe.

A la fin de la réaction, on refroidit jusqu'à cristallisation de HA, on filtre et on sèche le précipité.

- 1-) Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque au lieu de l'acide éthanoïque ?
- 2-) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 3-) La masse de HA obtenue est 1,10 g. Quel est par rapport à l'acide acétylsalicylique le rendement de la réaction ?

## 12

Les pectines de fruit sont des composés macromoléculaires possédant les groupements carboxyle  $-COOH$  et ester  $-COO-CH_3$ .

On se propose de déterminer le nombre de ces groupements présents dans une molécule de pectine.

On admet que les groupements carboxyle  $-COOH$  qu'ils soient portés ou par la même molécule peuvent être dosés comme le serait un monoacide. Il en est de même des groupes ester.

### Première étape :

On réalise le dosage acido-basique d'un échantillon de pectine en solution aqueuse par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 0,10 \text{ mol/L}$ . L'équivalence est repérée par le virage au rose de la phénolphtaléine ; elle est obtenue pour un volume  $V_0 = 3,50 \text{ mL}$  de solution d'hydroxyde de sodium. la solution est notée (S).

- 1-) A quoi l'équivalence acido-basique correspond-elle ?

Déterminer le nombre de moles  $n_1$  de groupements  $-COOH$  présents dans l'échantillon de pectine utilisé.

### Deuxième étape.

A la solution (S) obtenue, on ajoute  $V_1 = 70 \text{ mL}$  de la solution précédente d'hydroxyde de sodium afin de réaliser la saponification.

La solution d'hydroxyde de sodium est alors en excès.

Il faut ajouter  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C' = 0,20 \text{ mol/L}$  pour obtenir la disparition de la coloration rose.

- 2-) a) Déterminer le nombre de moles d'ions hydroxyde  $OH^-$  en excès après la saponification.

b-) En déduire le nombre de moles d'ions  $OH^-$  ayant réagi au cours de la saponification puis le nombre de moles  $n_0$  de groupements fonctionnels ester dans l'échantillon de pectine.

## 13

- 1-) Ecrire les formules de l'éthane-1,2-diol et de l'acide benzène-1,4-diolique
- 2-) a) Ecrire l'équation-bilan de la formation du dimère issu de la condensation entre les deux molécules.

b) Nommer les groupes fonctionnels présents dans ce dimère.

c) Pourquoi le dimère peut-il à son tour réagir avec l'une ou l'autre de ces molécules ?

3-) Le polymère obtenu à partir de ces composés est commercialisé sous le nom de TERGAL.

- Ecrire l'équation-bilan de polymérisation en donnant la formule semi-développée du motif du polymère obtenu.

4-) Un industriel disposant d'une tonne de glycol (éthnane-1,2-diol) désire produire du tergal.

- Calculer la masse d'acide nécessaire à la réaction

- Calculer la masse de tergal obtenu.

On suppose le rendement de la réaction est de 100%.

### 14

1-) L'action de l'acide hexane-1,6-dioïque sur l'hexane-1,6-diamine donne un polyester appelé communément nylon-6,6.  
Ecrire le motif du polymère.

2-) En chauffant du nylon-6,6 avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient :

- le diacide sous forme solide,

- l'acide conjugué de la diamine.

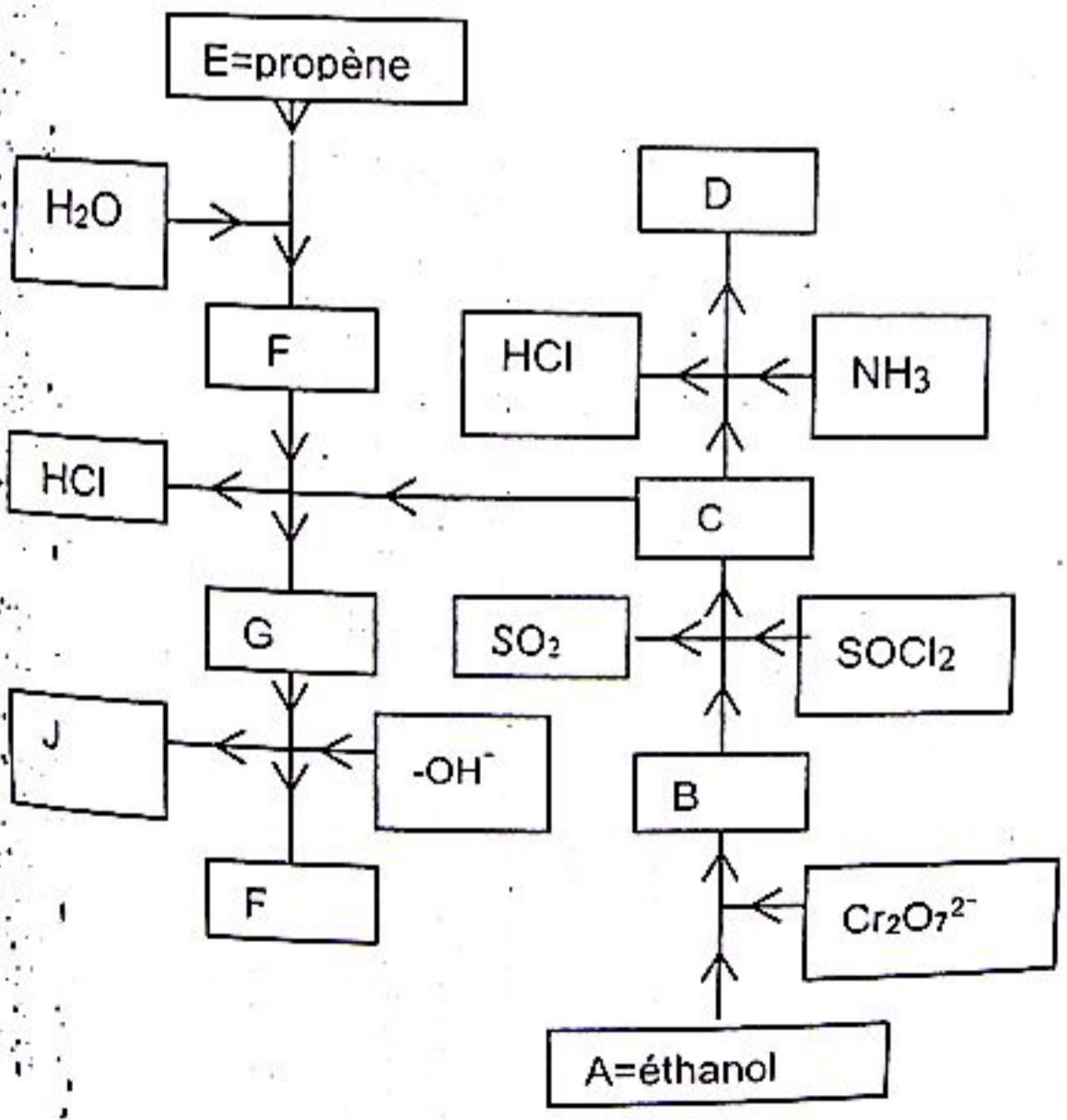
Ecrire l'équation bilan de la réaction.

3-) Calculer la masse du diacide obtenu à partir de 6 g de nylon-6,6.

4-) Ecrire l'équation de la réaction traduisant l'action du chlorure de benzoyle sur l'hexane-1,6-diamine.

### 15

On donne l'organigramme suivant :



Donner le nom et la formule développée des composés figurant dans les rectangles ( On prendra pour F le produit obtenu de manière majoritaire lors de l'hydratation du propène ).

2-) Comment s'appellent ;

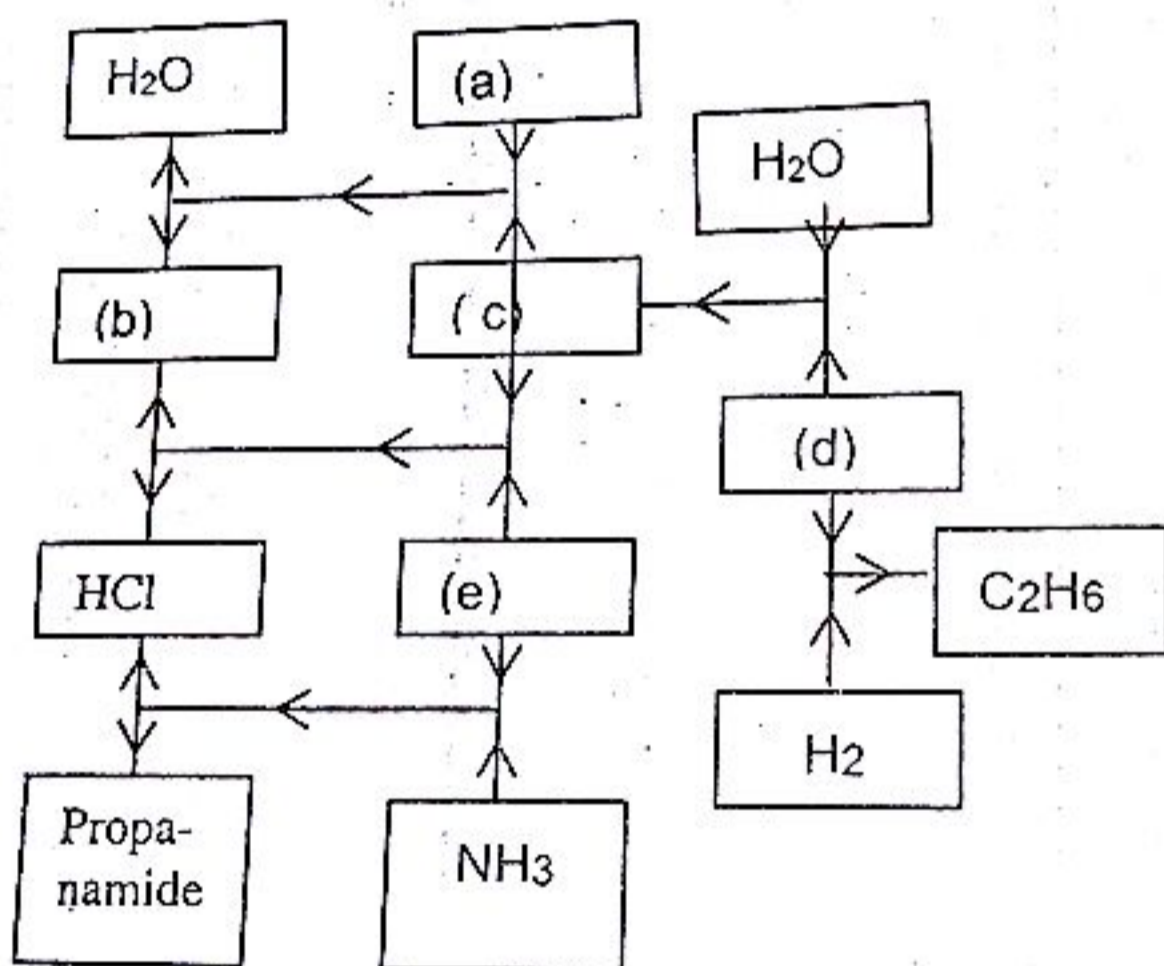
-la réaction qui à partir de C et F, permet d'obtenir G?

-la réaction qui à partir de G, permet d'obtenir J et F?

**16**

Identifier dans le tableau de la figure ci-dessous les composés organiques (a), (b), (c), (d) et (e).

Indiquer le nom dans la nomenclature officielle et donner la formule semi-développée de chaque composé organique ainsi identifié.



« Déploie ton jeune courage, enfant ; c'est ainsi qu'on s'élève jusqu'aux astres »  
(VIRGILE)



17  
On don  
1-) a-) Pr  
b-) Ecri  
c-) Don  
d-) Don  
2-) Ecri  
Compa

H<sub>2</sub>O

17

On donne l'organigramme ci-dessous.

1-a) Préciser la fonction, la formule semi-développée et le nom de B.

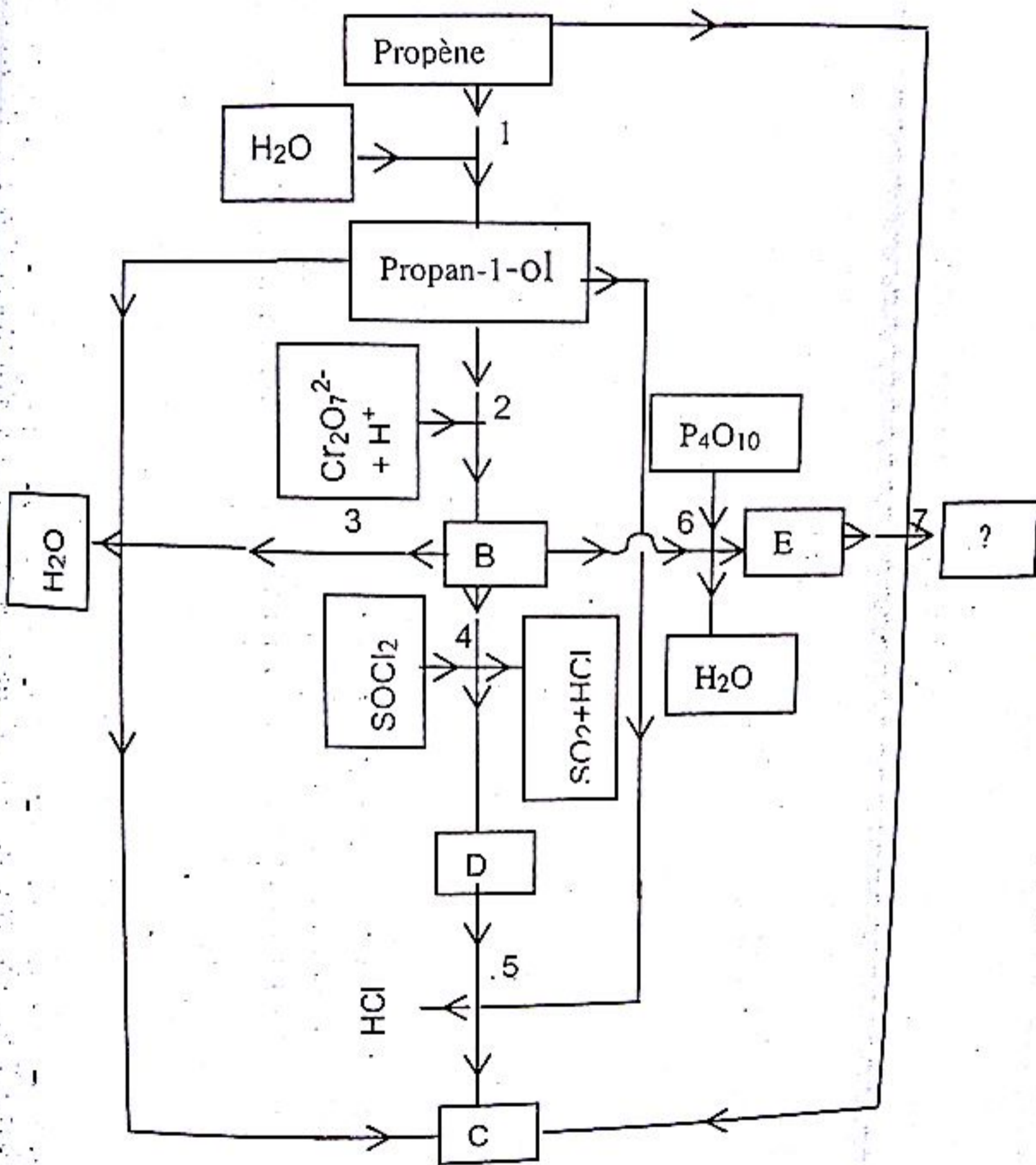
b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction 3.

c) Donner la formule développée, la fonction et le nom du composé D.

d) Donner le nom et la fonction du composé E.

2-) Ecrire les équations-bilan des réactions 5 et 7.

Comparer les réactions 3, 5 et 7.



# EXERCICES COMPLEMENTAIRES



## C18

L'analyse d'un ester E conduit aux pourcentages massiques suivants : 58,8% de carbone, 31,4% d'oxygène et 9,8% d'hydrogène.

- 1-) Déterminer la masse molaire de l'ester E ; en déduire sa formule brute
- 2-) Quelles sont les formules développées possibles de cet ester ?
- 3-) 10,0 mL d'une solution contenant 5,0 g/L de l'acide faible correspondant à cet ester sont dosés par une solution de soude à  $6,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L

Le virage de l'indicateur coloré se produit pour 11,25 mL de soude versée.

Trouver la masse molaire de l'acide dosé.

Ecrire les formules semi-développées de l'acide et de l'ester étudiés.

## C19

Une masse  $m = 5,8$  g d'un ester est traitée à chaud par un volume  $V = 9,0$  mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration 1,0 mol/L.

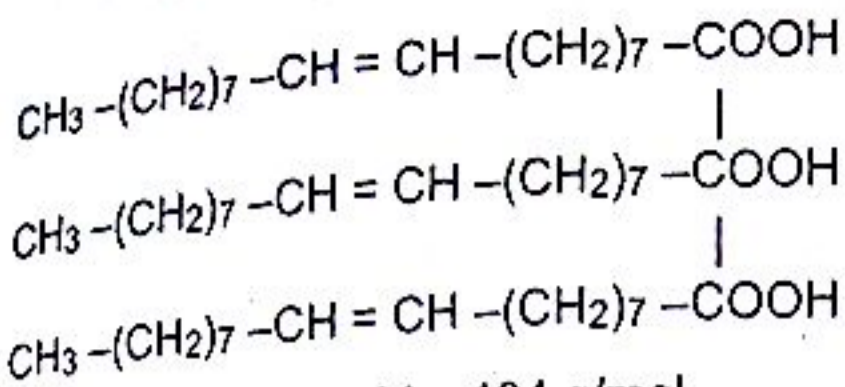
Après 10 h l'équilibre est atteint ; le mélange réactionnel est refroidi, puis dosé à l'aide d'une solution de soude de concentration  $C_0 = 4,0$  mol/L en présence de phénolphaléine.

Le volume versé à l'équivalence est  $V_{eq} = 13,9$  mL.

- 1-) Déterminer le volume de soude de concentration  $C_0$  qui permet de doser 9,0 mL d'acide sulfurique à 1,0 mol/L
- 2-) Déterminer la quantité d'acide carboxylique formé à l'équilibre.
- 3-) 75,4% de l'ester a été hydrolysé ; en déduire sa masse molaire, puis sa formule brute sachant qu'il ne présente ni cycle, ni insaturation.
- 4-) Cet ester comporte le même nombre d'atomes de carbone dans ses deux chaînes ; quelles formules développées peut-on lui attribuer ?

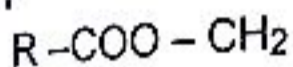
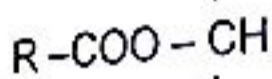
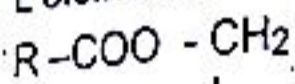
## C20

- 1-) On étudie l'estérification du butan-1-ol et de l'acide éthanique
  - a-) Ecrire l'équation de la réaction. Nommer l'ester formé.
  - b-) On réalise la réaction de saponification de l'ester obtenu par l'hydroxyde de sodium. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2-) On considère un corps gras ne contenant qu'un seul type de triglycéride, l'oléine de formule



et de masse molaire  $M = 184 \text{ g/mol}$ .

L'oléine sera noté



a-) L'oléine est un triester du glycérol et de l'acide oléique.

Ecrire les formules semi-développées du glycérol et de l'acide oléique.

b-) Ce corps gras est caractérisé par son indice de saponification qui est, en première approche, la masse en milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier le triester contenu dans 1 g de matière grasse.

Ecrire l'équation de la réaction de saponification de l'oléine par la potasse.

Pour quelle raison cette réaction porte-t-elle ce nom ?

c-) L'indice de saponification de ce corps gras est 156.

Quel est le pourcentage en masse d'oléine dans le corps gras envisagé ? -

## C21

On donne:  $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62\text{V}$  ;

$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$  ;

$E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08\text{V}$  ;  $E^0(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,13\text{V}$

On veut doser la masse d'acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  contenue dans un jus d'orange par un dosage indirect d'oxydo-réduction : la vitamine C contenue dans ce jus d'orange est oxydée par un excès de diiode, le diiode restant est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connue.

### 1-) Préparation de la solution de thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium pentahydraté a pour formule  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Décrire la préparation de 0,50 litre de solution de thiosulfate de concentration

$C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

### 2-) Etalonnage de la solution de diiode

La solution aqueuse de diiode est obtenue en dissolvant du diiode  $\text{I}_2$  dans une solution d'iodure de potassium et non dans l'eau car le diiode est peu soluble dans l'eau.

a-) Montrer qu'en présence de dioxygène dissous, les ions iodure peuvent être oxydés.

b-) Il faut donc étalonner la solution de diiode en procédant à son dosage par la solution de thiosulfate précédemment préparée.

L'équivalence est atteinte lorsqu'un volume de thiosulfate  $V_1\text{eq} = 20,6 \text{ mL}$  est versé pour un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de diiode de concentration  $C_2$ .

Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer  $C_2$

3.) Détermination de la masse d'acide ascorbique contenu dans 1 litre de jus d'orange fraîchement pressé.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_3 = 20,0$  mL de jus d'orange, un volume  $V_2 = 20,0$  mL de diode de concentration  $C_2$  et un indicateur de fin de réaction. Il faut verser un volume  $V_{1eq} = 17,8$  mL de solution de thiosulfate de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L pour atteindre l'équivalence.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le diode et l'acide ascorbique
- Calculer la quantité de diode introduite.
- Calculer la quantité de diode en excès ( qui a été dosée par le thiosulfate).
- Calculer la quantité de diode ayant réagi avec l'acide ascorbique.
- Déterminer la quantité de matière en acide ascorbique contenue dans 20,0 mL de jus d'orange.
- En déduire la masse d'acide ascorbique dans le litre de jus d'orange. Comparer le résultat à la masse d'acide ascorbique (500 mg) dans un comprimé de « laroscorbine 500 ».

## C22

Un corps A chauffé avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique, après plusieurs heures, on note la présence de méthanol et d'un composé B dont la solution a un pH nettement acide.

Afin d'identifier le produit B, on en dissout 2,044 g dans l'eau, on ajoute quelques gouttes de phtaléine, puis une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 0,40$  mol/L jusqu'au virage de l'indicateur. Le volume de la solution basique ainsi versée est  $v = 50,1$  mL.

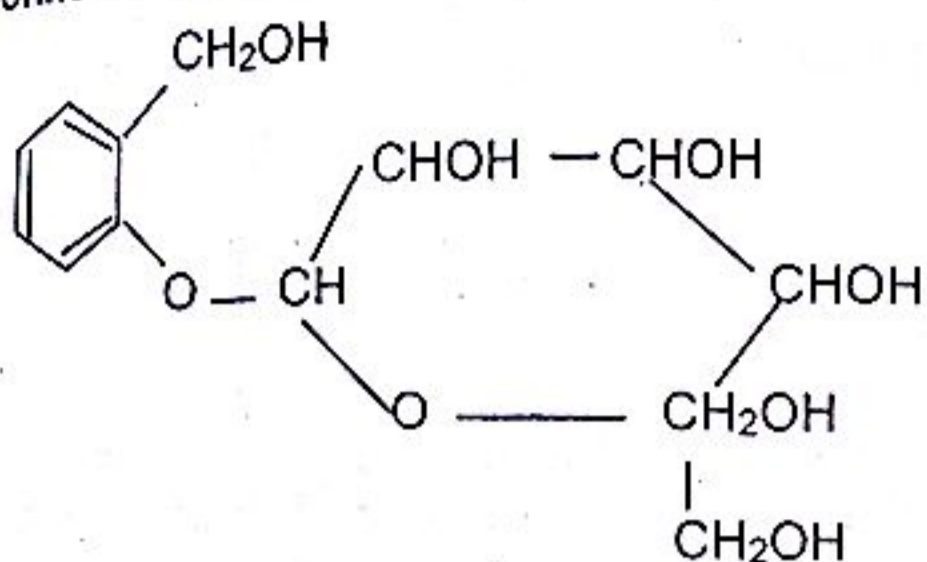
- A quels groupes de composés les corps A et B appartiennent-ils ?
- Calculer la masse molaire de B. donner sa formule brute ainsi que les formules de tous les isomères qui possèdent la même fonction chimique que lui. Les nommer.
- On peut faire la synthèse directe de B en chauffant un alcool C, de formule  $C_5H_{12}O$ , avec une solution sulfurique de dichromate de potassium.
  - Quelle est la classe de l'alcool C ? Donner sa formule semi-développée, compte tenu du fait que sa molécule est chirale. Quel est son nom ? En déduire la formule semi-développée et le nom du composé B.
  - Ecrire la formule semi-développée du corps A. Quel est son nom ?

## C23

L'hydrolyse de la salicine conduit à du glucose et à de l'alcool salicylique.

- Sachant que par oxydation, l'alcool salicylique conduit à l'acide salicylique, donner la formule semi-développée de l'alcool salicylique et préciser la nature des deux groupes fonctionnels qu'il comporte.
- L'alcool salicylique possède-t-il des propriétés acides ? Dans l'affirmative, préciser le couple auquel il appartient.
- Indiquer un réactif permettant de passer de l'alcool salicylique à l'acide salicylique. Quel composé intermédiaire forme-t-on ?
- On traite l'alcool salicylique mole à mole par l'acide éthanoïque. Quel composé forme-t-on préférentiellement lors de cette transformation ? Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

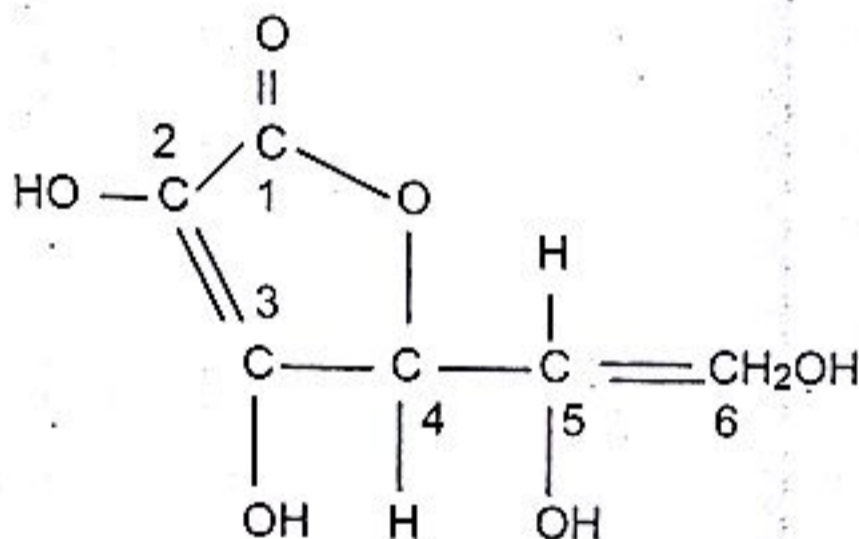
5-) On traite l'alcool salicylique par le chlorure d'éthanoyle ( 1 mole d'alcool pour deux moles de chlorure d'éthanoyle ).  
 Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.  
 On donne la formule de la salicine



**C24**

**A-) LA MOLECULE D'ACIDE ASCORBIQUE**

L'acide ascorbique de formule brute  $C_6H_8O_6$  est présent dans de nombreux fruits (ananas, mangues, oranges etc...), sa formule semi-développée est donnée ci-dessous.



La molécule ne présente pas de fonction acide carboxylique : l'acidité de l'acide ascorbique est due à l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle fixé sur le carbone n°3.

- 1-) Identifier les diverses fonctions chimiques présentes dans la molécule en précisant leurs positions.
- 2-) Repérer les atomes de carbone asymétrique. Quel type d'isomérisie la présence de carbone asymétrique confère à la molécule ?
- 3-) En tenant compte des différents potentiels rédox standard, dire pourquoi l'acide ascorbique est un antioxygène.

**B-) DETERMINATION DE LA MASSE D'ACIDE ASCORBIQUE DANS UNE ORANGE.**

Une orange de masse 170 g contient 105 g de pulpe renfermant  $V = 80$  mL de jus.  
 On détermine la quantité d'acide ascorbique contenue dans le jus d'orange par

dosage iodométrique. L'acide ascorbique est oxydé par du diiode en excès. Cet excès est ensuite dosé par réaction avec une solution de thiosulfate de sodium en présence de thiodène comme indicateur.

**N.B :** En présence de thiodène la solution de jus d'orange et de diiode est bleu-noir ; à l'équivalence la solution est jaune-pâle.

1-) Justifier le principe de ce dosage, en utilisant les valeurs des potentiels standard.

2-) Ecrire l'équation-bilan :

a) entre l'acide ascorbique et le diiode ;

b) entre l'ion thiosulfate et le diiode.

3-) La solution aqueuse de diiode est obtenue en dissolvant du diiode dans une solution d'iodure de potassium : cette solution contient donc des ions iodure  $I^-$ . Montrer qu'en présence de dioxygène dissout, les ions iodure peuvent être oxydés. Justifier la nécessité d'étalonner la solution de diiode avant le dosage du jus d'orange.

4-) Le thiosulfate de sodium pentahydraté a pour formule  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

Décrire la préparation de 1,00 litre de solution de thiosulfate de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

5-) Un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de diiode de concentration  $C_0$  est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  en présence de thiodène. L'équivalence est obtenue pour un volume  $V_{eq} = 21,0 \text{ mL}$ . En déduire  $C_0$ .

6-) Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de jus d'orange, un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de diiode de concentration  $C_0$  et une pointe de spatule de thiodène. Le volume de solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  versé à l'équivalence est  $V_{eq} = 8,7 \text{ mL}$ .

a-) Déterminer la quantité d'acide ascorbique contenue dans 10,0 mL de jus d'orange

b-) En déduire la masse d'acide ascorbique dans le jus d'orange obtenu par pressurage de l'orange analysée.

**Données :** Potentiels rédox standard.

$I_2/I^-$  : 0,62 V ;

$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  : 0,08 V ;

$O_2/H_2O$  : 1,23 V

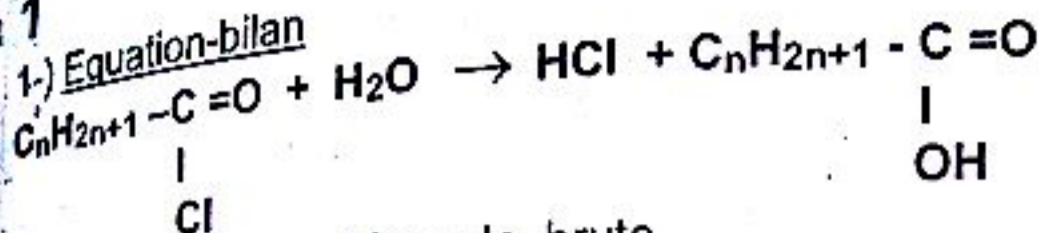
$C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$  : 0,13 V

(CONCOURS GENERAL, EXTRAITS)

# CORRECTION



## 1-) Equation-bilan



## 2-) Masse molaire et formule brute

Posons  $A = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COCl}$  ;  $C = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$

Le nombre de moles de chlorure d'acyle (A) ayant réagi est égal au nombre de chlorure d'hydrogène HCl formé :

$$n_A = n_{\text{HCl}} \Leftrightarrow \frac{n_A}{M_A} = \frac{n_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} \Rightarrow M_A = \frac{m_A}{m_{\text{HCl}}} \times M_{\text{HCl}}$$

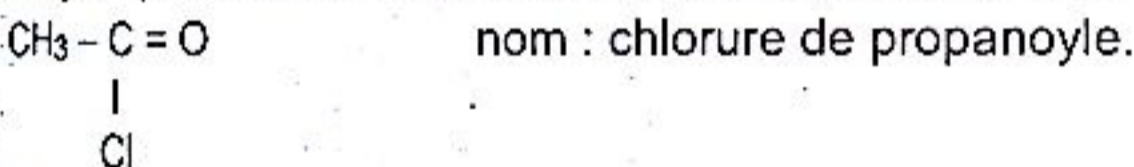
Application numérique :  $M_A = 92,5 \text{ g/mol}$ .

$$M_A = 14n + 36,5 + 12 + 16 \Rightarrow n = 2$$

La formule brute du chlorure d'acyle est  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ .

## 3-) Formule semi-développée

Il n'y a qu'une formule semi-développée possible pour ce chlorure d'acyle.



## 2

### 1-) Formule brute de A :

Soit  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  la formule du composé.

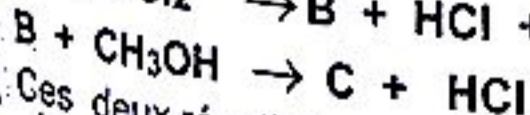
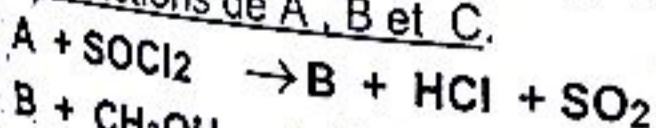
Ecrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition molaire et la composition centésimale :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{M}{100}$$

Les calculs donnent  $x = 5$  ;  $y = 10$  ;  $z = 2$ .

La formule brute de A est :  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

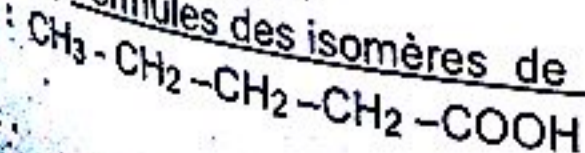
### 2-) Fonctions de A, B et C.

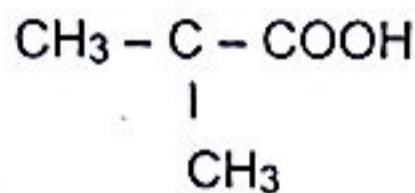
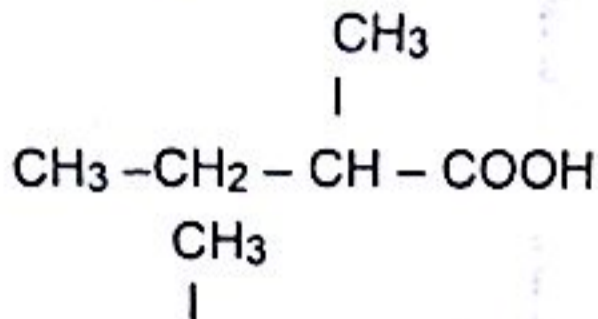
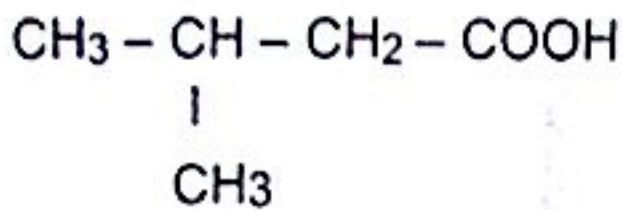


Ces deux réactions permettent d'affirmer que :

- A est un acide carboxylique ;
- B est un chlorure d'acyle ;
- C est un ester.

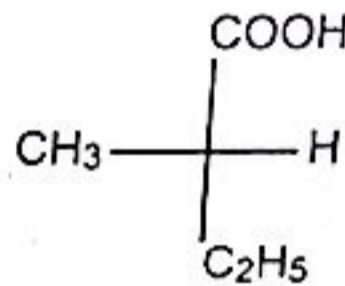
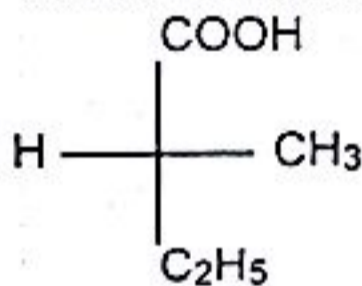
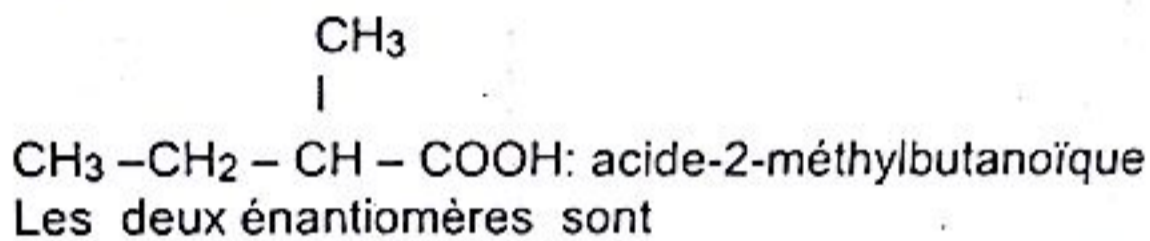
### 3-) Formules des isomères de A



4-) Chiralité

A est chirale : la molécule comporte un carbone asymétrique

La formule de A est donc



## 3

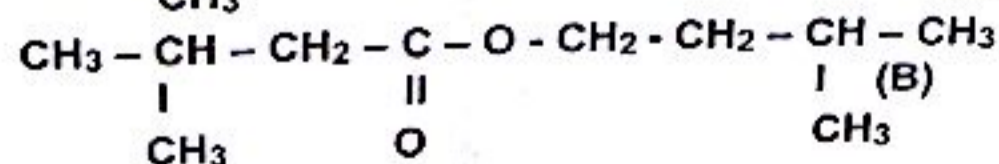
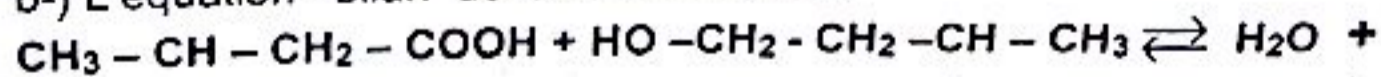
1-) Fonction de A : acide carboxylique

Formule semi-développée :  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$



2-)a) la réaction est une estérification.

b-) L'équation-bilan de la réaction s'écrit

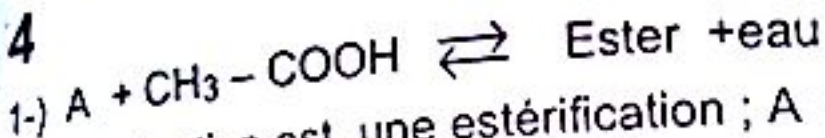


3-) Le nombre de moles d'alcool est  $n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = 0,1 \text{ mol.}$

Le nombre de moles de B est  $n_B = \frac{m_B}{M_A} = \frac{4}{172} = 2,32 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

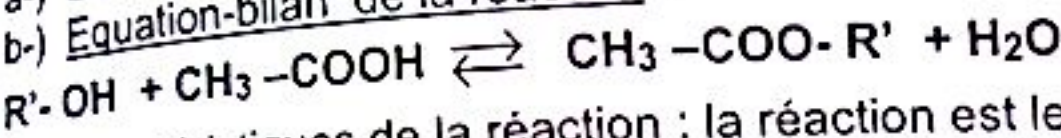
Le nombre de moles de A obtenu effectivement est égal à  
 $0,1 - 2,32 \cdot 10^{-2} = 7,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   
 La masse de A est  $m_A = n_A M_A = 7,68 \cdot 10^{-2} \cdot 102 = 7,8 \text{ g}$ .

4



a-) La réaction est une estérification ; A est un alcool.

b-) Equation-bilan de la réaction :

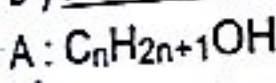


c-) Caractéristiques de la réaction : la réaction est lente, limitée, athermique.

2-) a) Détermination de la masse molaire  $M_A$

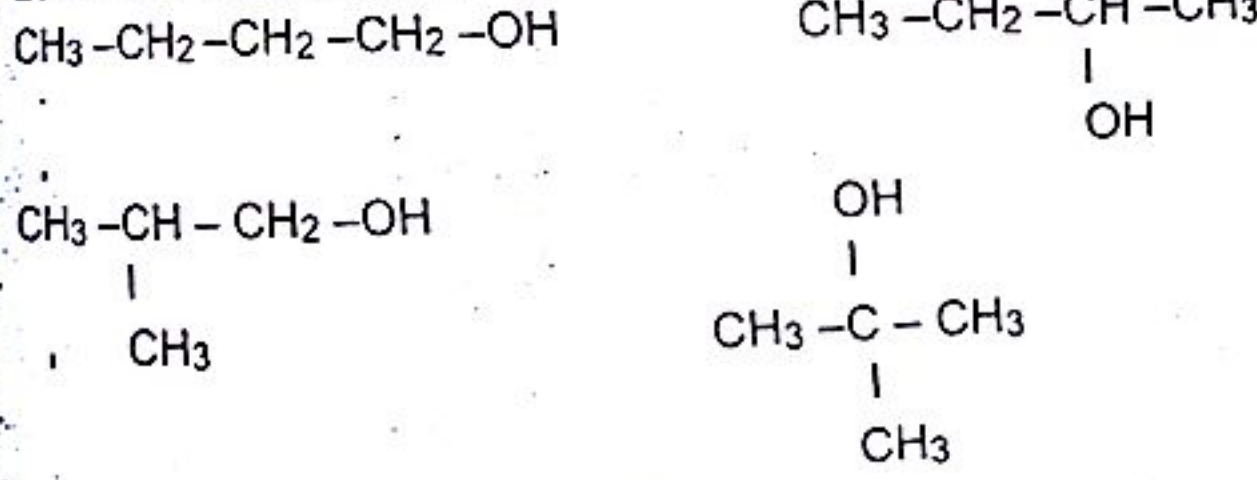
$CV - n'_1 = \frac{m_A - m'_A}{M_A} \Rightarrow M_A = \frac{m_A - m'_A}{CV - n'_1} = 74 \text{ g/mol}$

b-) Formules semi-développées possibles de A



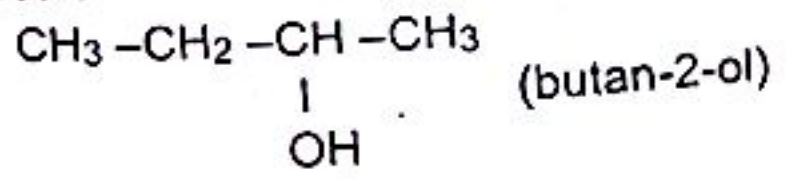
$M_A = 14n + 18 \Rightarrow n = 4$  : la formule brute est  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

Les formules semi-développées correspondantes sont :



c-) Formule exacte du corps A

La molécule étant chirale, la seule possible est



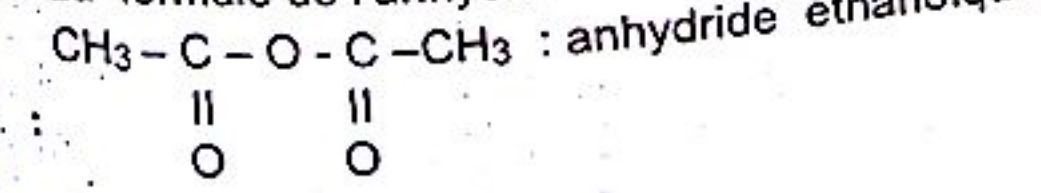
5

La masse molaire peut s'écrire  $R - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - R$

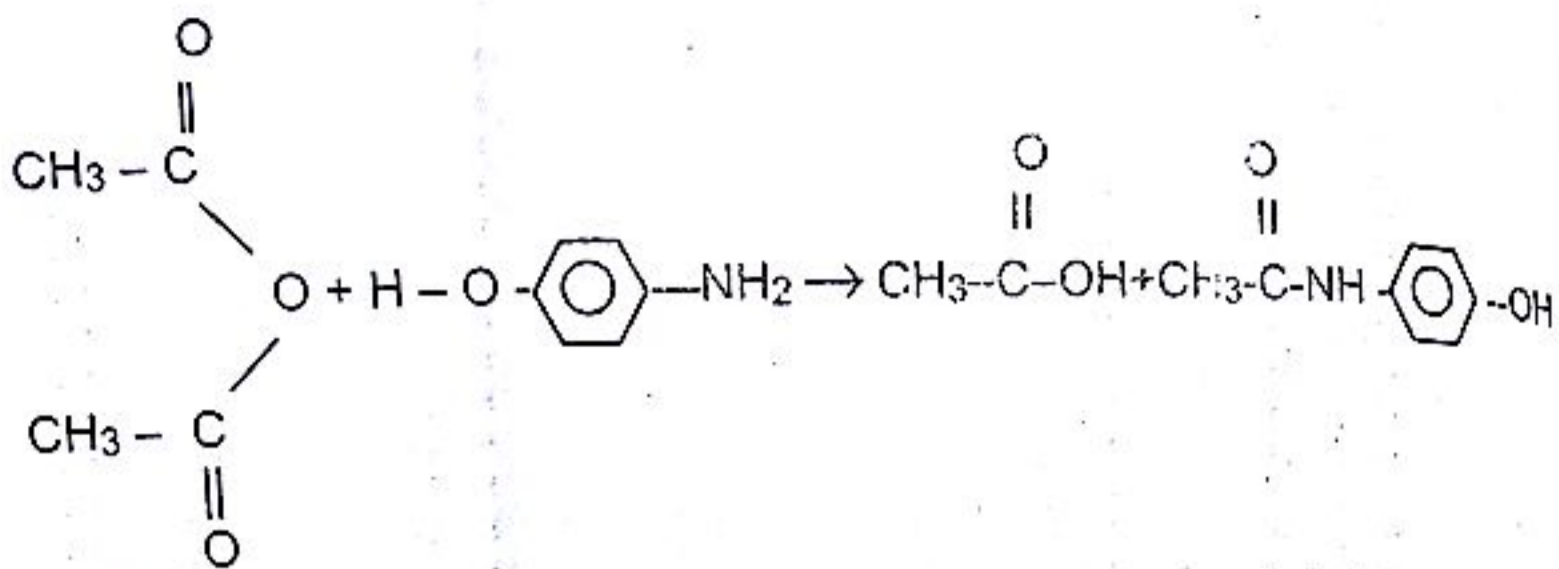
Sa masse molaire est  $M = 2M_R + 72 = 102$

$M_R = 15 = 14n + 1 \Rightarrow n = 1$

La formule de l'anhydride est



2-) Equation-bilan de la réaction



Les produits obtenus sont :

- acide éthanoïque ;
- N - parahydroxy-benzyl-éthanamide ou paracétamol).

**Le paracétamol est un médicament.**

3-) Calcul de la masse théorique  $m_{th}$  de médicament

Le nombre de moles d'anhydride est

$$n_{\text{anhydride}} = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\mu_1 V_1}{M_1} = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le nombre de mole d'aminophénol est

$$n_{\text{aminophénol}} = \frac{m_2}{M_2} = 0,6055 \text{ mol.}$$

L'anhydride est le réactif limitant.

Nous aurons donc

$$n_{\text{paracétamol}} = n_{\text{anhydride}} = \frac{m_{th}}{M_{\text{paracétamol}}}$$

Les calculs donnent  $m_{th} = 12,78 \text{ g.}$

**6**

**Réponses**

1-) Formule de l'ester  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Formules semi-développées :

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$  : Propanoate de méthyle

$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  : Ethanoate d'éthyle

$\text{H} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  Méthanoate de propyle

$\text{H} - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  : Méthanoate d'isopropyle

2-) a) B est un alcool secondaire

La saponification étant totale et se déroule mole à mole : le nombre de moles de B est égal au nombre de moles d'ester.

$$n_B = n_E = \frac{m_E}{M_E} = \frac{4,4}{88} = 0,05 \text{ mol.}$$

$$\text{Masse molaire de B : } M_B = \frac{m_B}{n_B} = \frac{2,98}{0,05} = 59,6 \text{ g : mol.}$$

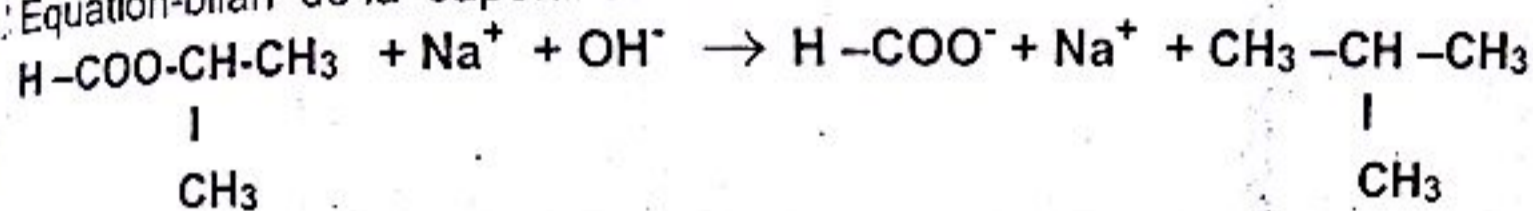
$$\text{Formule de B : } C_n H_{2n+2} O \Leftrightarrow 14n + 18 = 59,6 \Rightarrow n = 3$$

CH<sub>3</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub> : propan-2-ol.

b-) ester : Méthanoate d'isopropyle

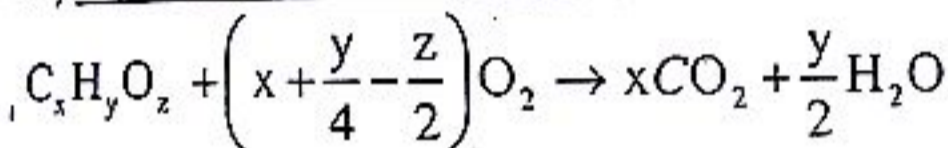
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{COO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Equation-bilan de la saponification

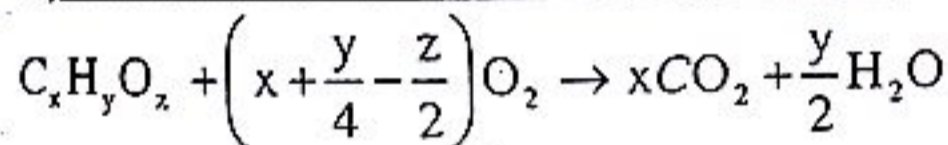


7

1-) Equation-bilan de la réaction de combustion



2-) Détermination de la formule brute de A.



$$1 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad x \text{ mol} \qquad \frac{y}{2} \text{ mol}$$

$$\frac{m_A}{M_A} \qquad \qquad \qquad \frac{m}{M_{CO_2}} \qquad \frac{m'}{M_{H_2O}}$$

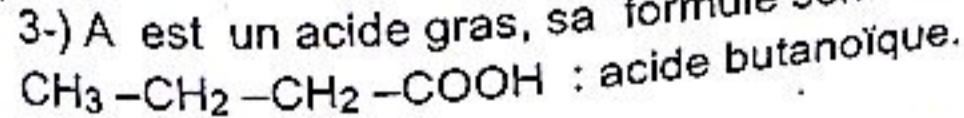
La relation de proportionnalité permet d'écrire

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{m}{x \cdot M_{CO_2}} = \frac{2}{y} \times \frac{m'}{M_{H_2O}} \Rightarrow \frac{0,127}{88} = \frac{0,254}{x \cdot 44} = \frac{2 \times 0,104}{y \cdot 18} \Rightarrow x=4; y=8$$

$$\text{et } M_A = 12x + y + 16z \Rightarrow z = 2.$$

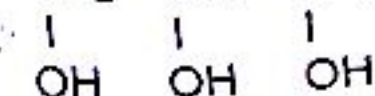
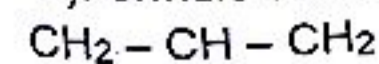
La formule brute de A est donc C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

3-) A est un acide gras, sa formule semi-développée est

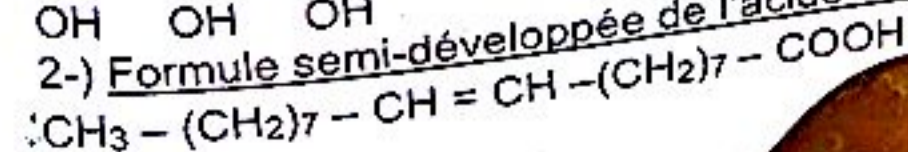


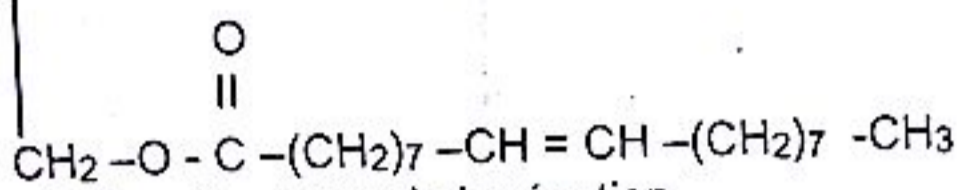
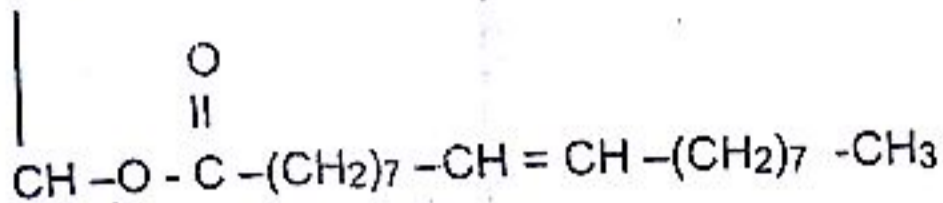
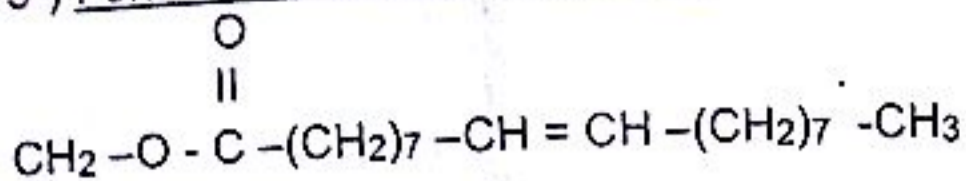
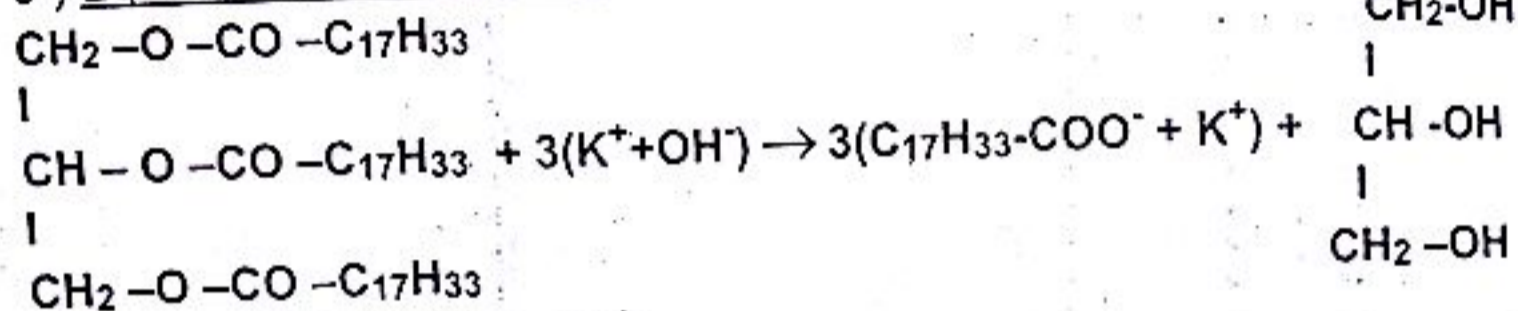
8

1-) Formule semi-développée du propane-1,2,3-triol :



2-) Formule semi-développée de l'acide oléique



3-) Formule semi-développée de l'oléine3-) Equation-bilan de la réaction

Les composés obtenus sont :

- oléate de potassium (savon) ;
- glycérol (propane-1,2,3-triol).

4-) Calcul du pourcentage en masse d'oléine dans les corps gras

$$P = \frac{\text{masse oléine}}{\text{masse matière grasse}} \times 100$$

avec masse matière grasse = 1 g

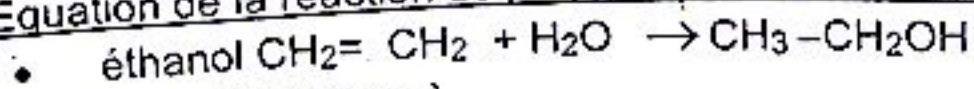
$$\frac{m_{\text{oléine}}}{M_{\text{oléine}}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{3M_{\text{KOH}}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{oléine}} = \frac{M_{\text{oléine}}}{3} \times \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = \frac{884}{3} \times \frac{156 \cdot 10^{-3}}{56} = 0,82 \text{ g}$$

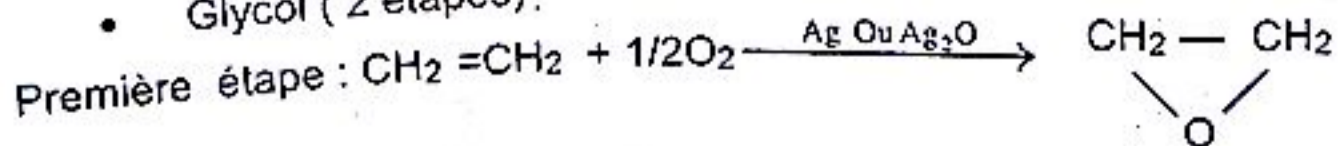
$$P = \frac{0,82}{1} \times 100 = 82$$

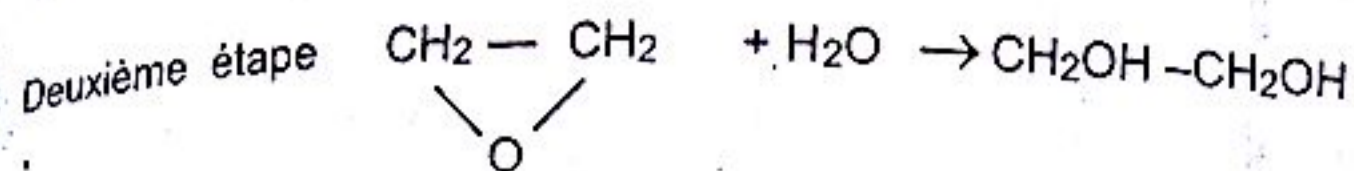
## 9

1-) Ecrivons les formules semi-développées des composés suivants :

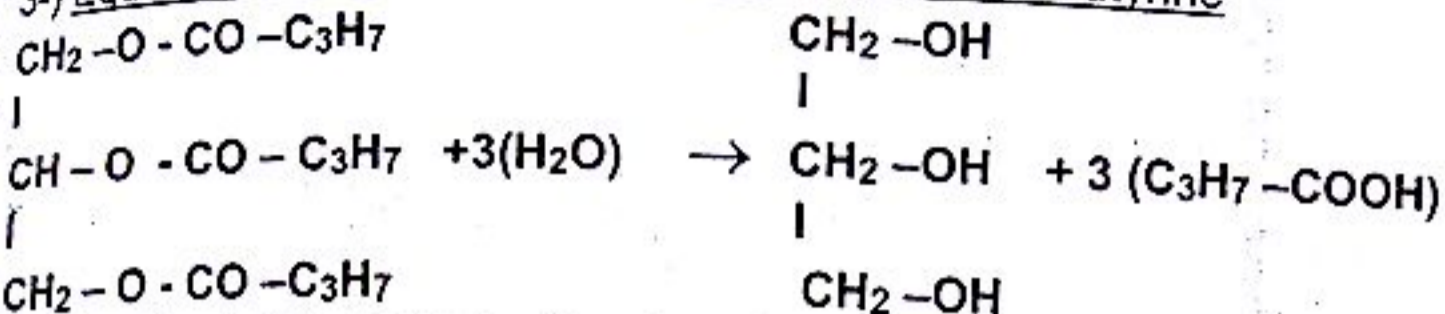
éthanol :  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  ; éthane-1,2-diol :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ propane-1,2,3-triol :  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ .2-) Equation de la réaction de préparation de l'éthanol et du glycol :

- Glycol (2 étapes).

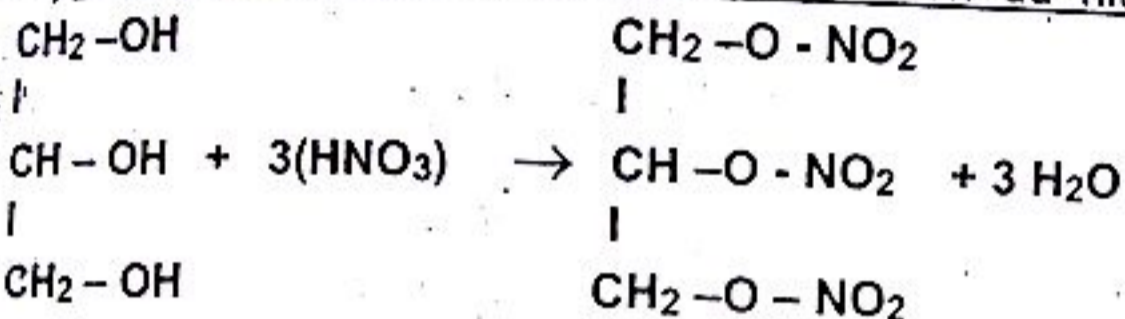




3-) Equation-bilan de la réaction d'hydrolyse de la butyrine



4-) Equation-bilan de la réaction de préparation du nitroglycérine



Soit  $m_2$  la masse de nitroglycérine obtenue à partir d'une masse  $m_1$  de glycérol, nous avons :

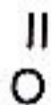
$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow m_2 = \frac{M_2}{M_1} \times m_1 = 22,7 \text{ g.}$$

## 10

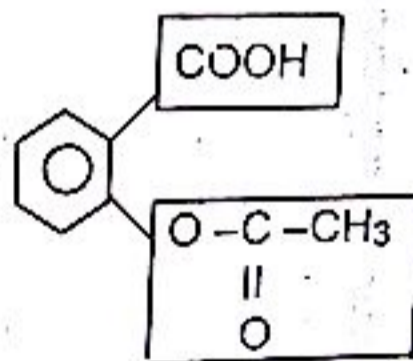
1-) Noms des fonctions oxygénées présentes dans la molécule d'aspirine

- fonction acide carboxylique :  $-\text{COOH}$  ;

- fonction ester :  $-\text{C} - \text{O} - \text{C}$



Encadrons ces fonctions



2-) Les deux types de réaction sont :

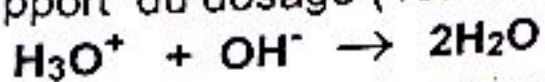
- la réaction de saponification qui concerne le groupe ester ;
- la réaction acido-basique qui concerne la fonction acide carboxylique .

Du point de vue cinétique, les deux réactions sont relativement lentes.

3-) a) Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  introduits est

$$n_1 = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 10^{-2} \text{ mol.}$$

b-) Equation-bilan support du dosage ( réaction 2):



Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  dans la prise d'essai est

$$n_2 = C_{\text{AVA}} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

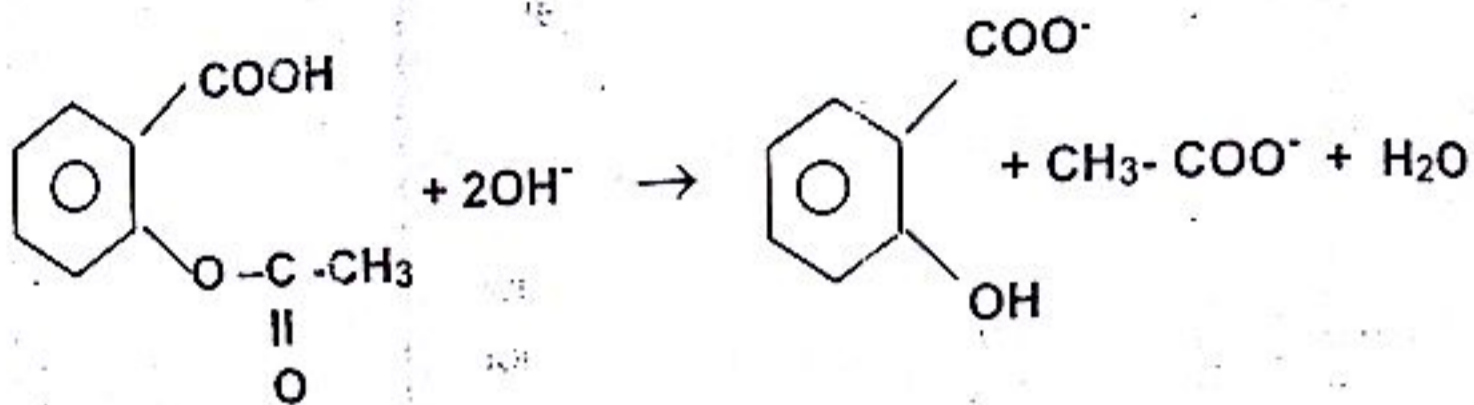
c-) Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  en excès dans la réaction (1) est

égal à  $\frac{2 \cdot 10^{-4}}{10} \times 200 = 4 \cdot 10^{-3}$ .

Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  consommés par la réaction (1) est donc :

$$10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'équation-bilan de la réaction (1) s'écrit



Le nombre de moles d'aspirine est égal à la moitié du nombre de moles d'hydroxyde

$$n(\text{aspirine}) = \frac{n(\text{OH}^-)_{\text{consommé}}}{2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La masse d'aspirine présente dans un comprimé d'aspirine est

$$m = n \cdot M = 540 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 540 \text{ mg}$$

L'indication semble exacte (en tenant compte des erreurs expérimentales).

## 11

### Réponses

1-) L'anhydride éthanoïque est utilisé à la place de l'acide éthanoïque pour avoir une réaction presque totale.

2-) L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur et de deshydratant

3-) Rendement = 84,3%

## 12

### Réponses

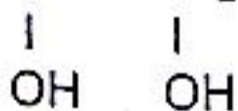
1-)  $n_1 = CV_0 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

2-) Nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  en excès :  $CV_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  ayant réagi =  $CV_1 - CV_2 = 10^{-3} \text{ mol}$

## 13

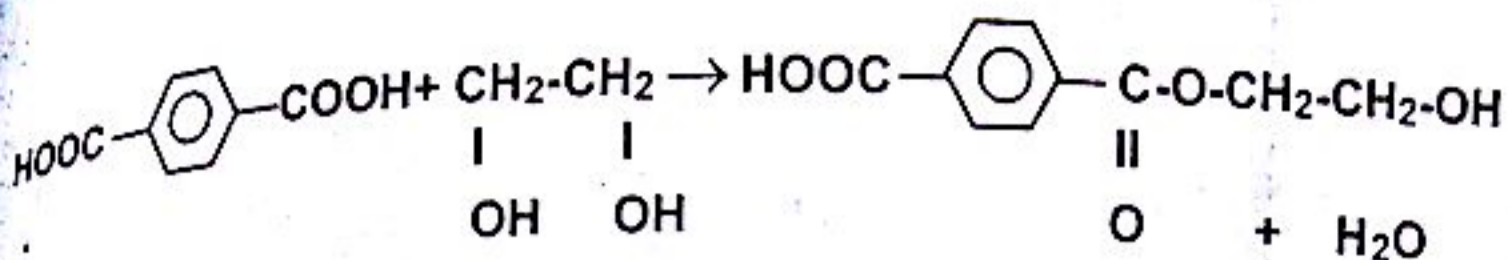
1-) éthane-1,2-diol :  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$



Acide benzène-1,4-dioïque



2-) a) Equation-bilan de la réaction de dimérisation

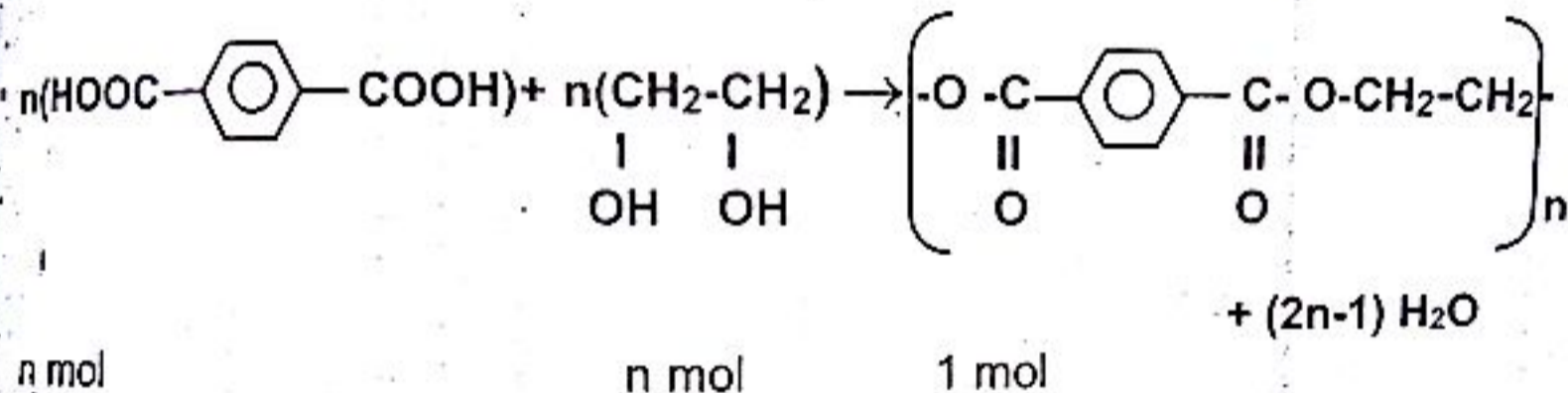


b-) Le dimère comporte : un groupement fonctionnel ester, un groupe fonctionnel acide carboxylique, un groupe fonctionnel alcool.

c) Le dimère peut

- réagir sur un alcool à partir de son groupe acide carboxylique ;
- réagir sur un acide à partir de son groupe alcool.

3-)



4-) réponse : masse de tergal =  $\frac{10^6}{62n} \times 204 \times n = 3,29 \cdot 10^6 \text{ g} = 3,29 \text{ tonnes}$

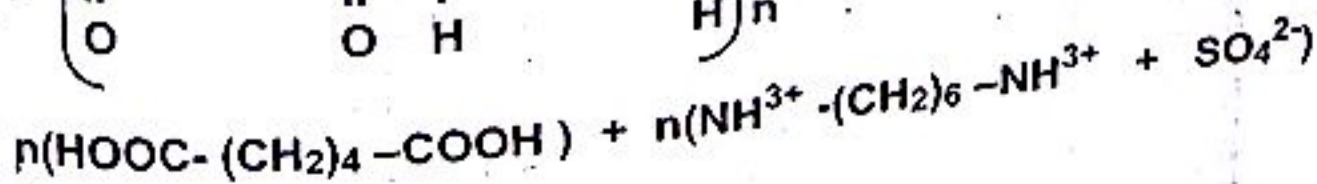
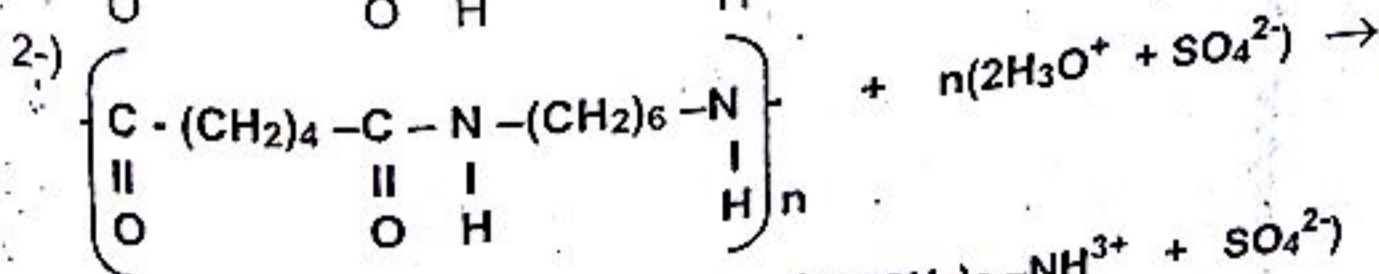
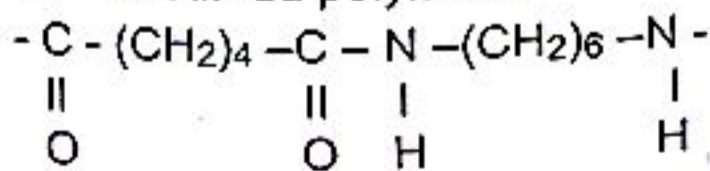
14

1-)

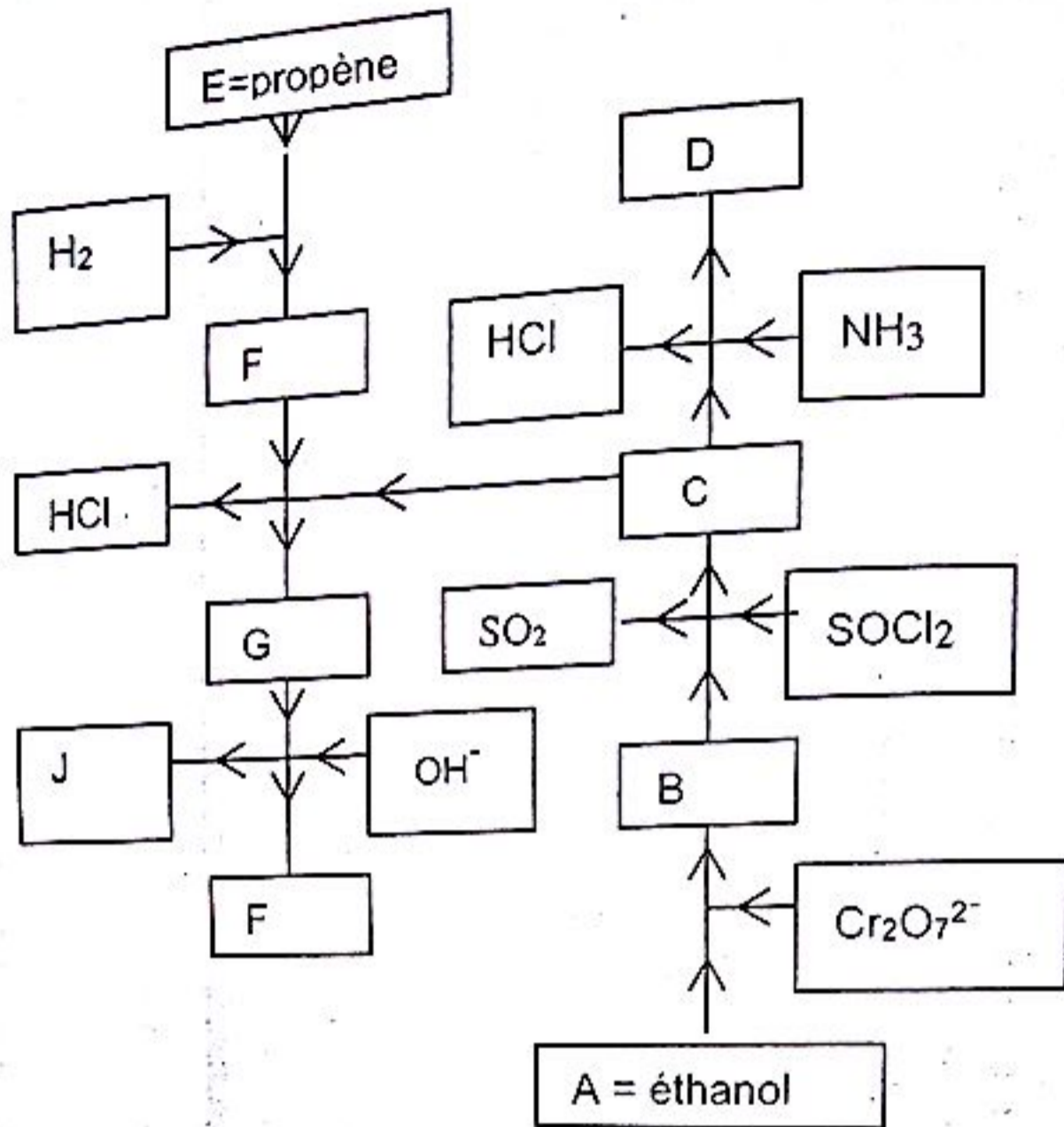
Acide hexane-1,6-dioïque :  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Hexane-1,6-diamine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

• Motif du polymère

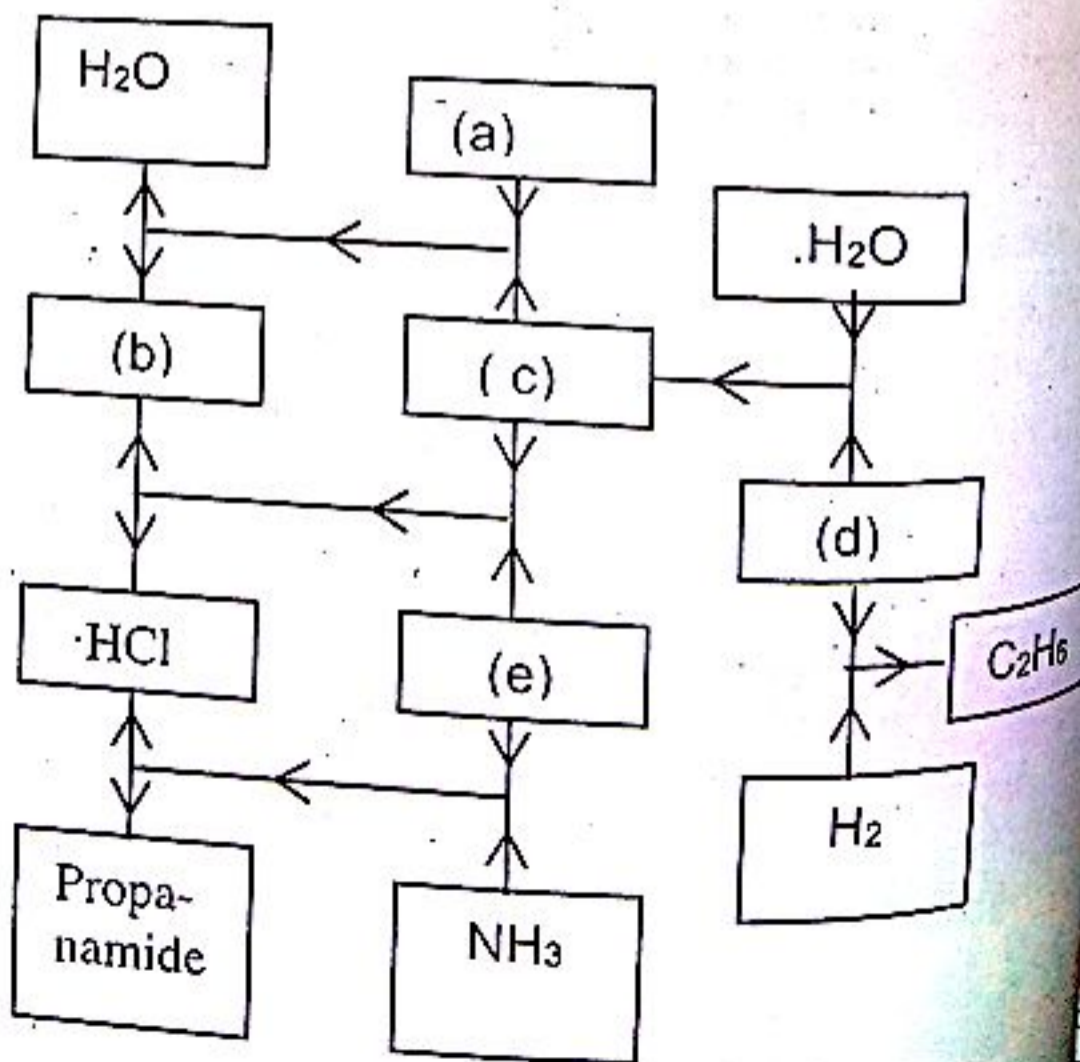


15



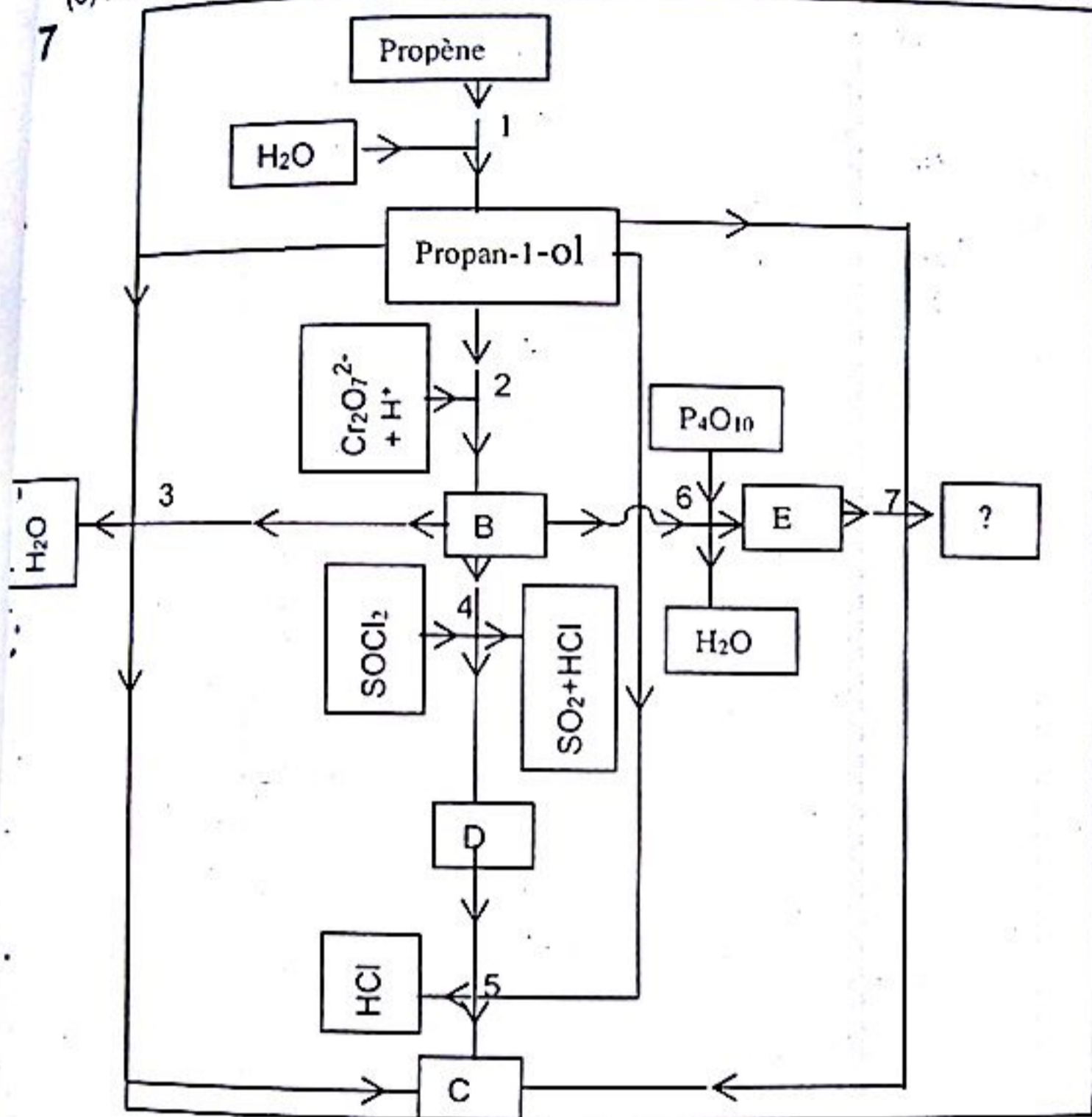
B : CH<sub>3</sub>-COOH      C : CH<sub>3</sub>-COCl      D : CH<sub>3</sub>-CONH<sub>2</sub>  
 F : CH<sub>3</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>  
 G : CH<sub>3</sub>-COO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>  
 J : CH<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup>

16



1-) E  
 Equa  
 CH<sub>3</sub>-  
 c-)  
 2-) E  
 Equa  
 CH<sub>3</sub>-  
 Equ  
 CH<sub>3</sub>-  
 La ré

- 1) : éthylène  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  (c) : éthanol ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ )  
 (a) : acide propanoïque ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ) ; (b) : ester (propanoate d'éthyle)  
 (e) : chlorure de propanoyle ; (e) : anhydride éthanoïque

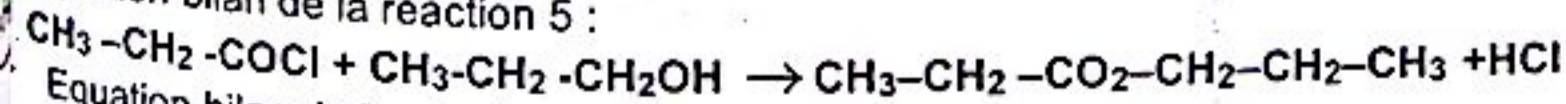


1-) B : acide propanoïque ;  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$   
 Équation-bilan traduisant l'action du propan-1-ol sur l'acide propanoïque  
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

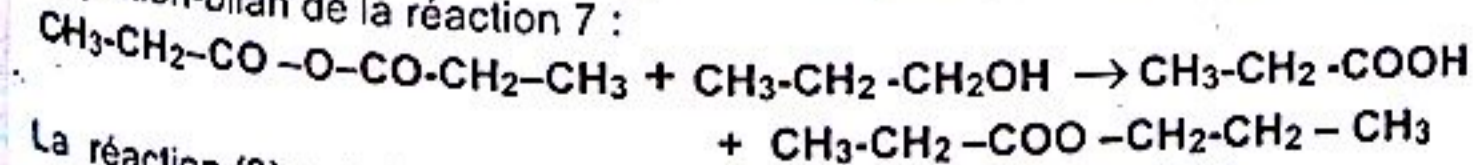
c-) D : chlorure de propanoyle ;  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$

2-) E : anhydride éthanoïque.

Équation-bilan de la réaction 5 :



Équation-bilan de la réaction 7 :



La réaction (3) est limitée. Les réactions (5) et (7) sont totales.

# CHAPITRE 4 CINÉTIQUE CHIMIQUE

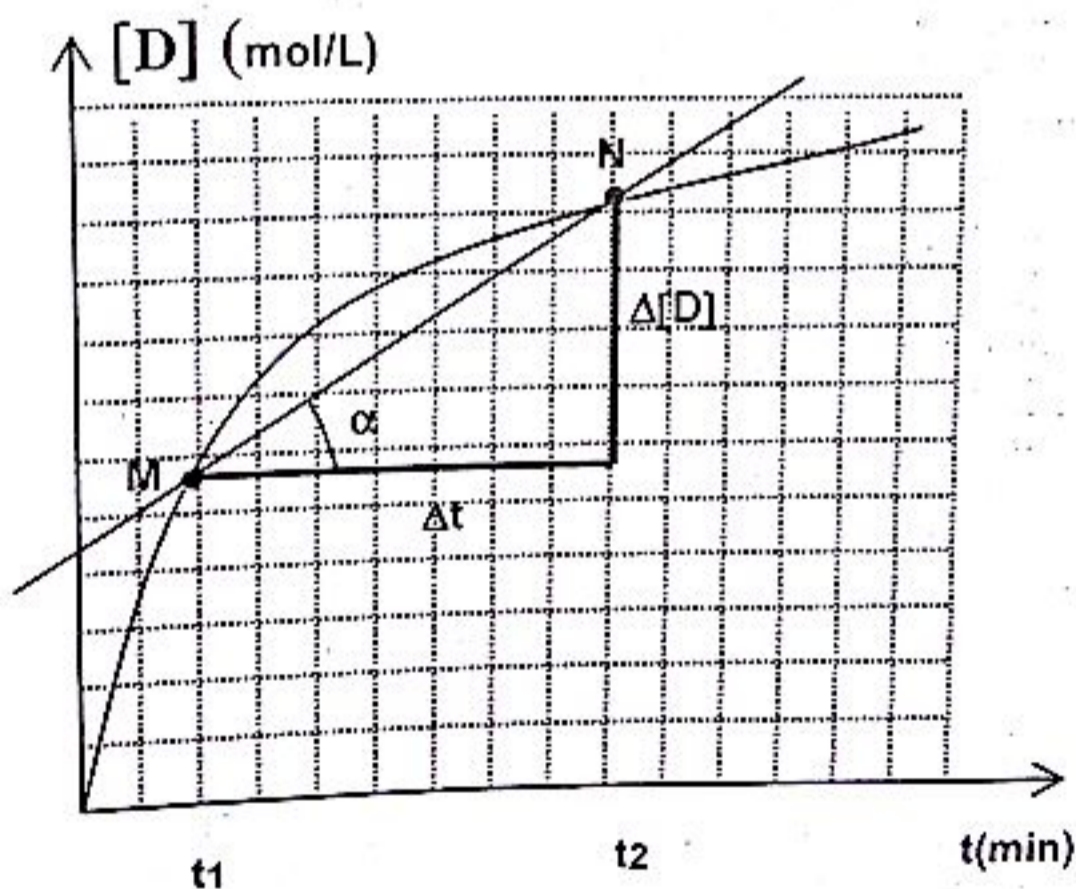
Une réaction chimique peut être très rapide, lente ou très lente. On peut suivre au cours du temps l'évolution d'une réaction par des méthodes physiques, chimiques ...

Soit la réaction  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

a-) Si la concentration molaire de D varie de  $\Delta[D]$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , sa vitesse moyenne de formation pendant cet intervalle de temps est définie par  $V_m(D) = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$

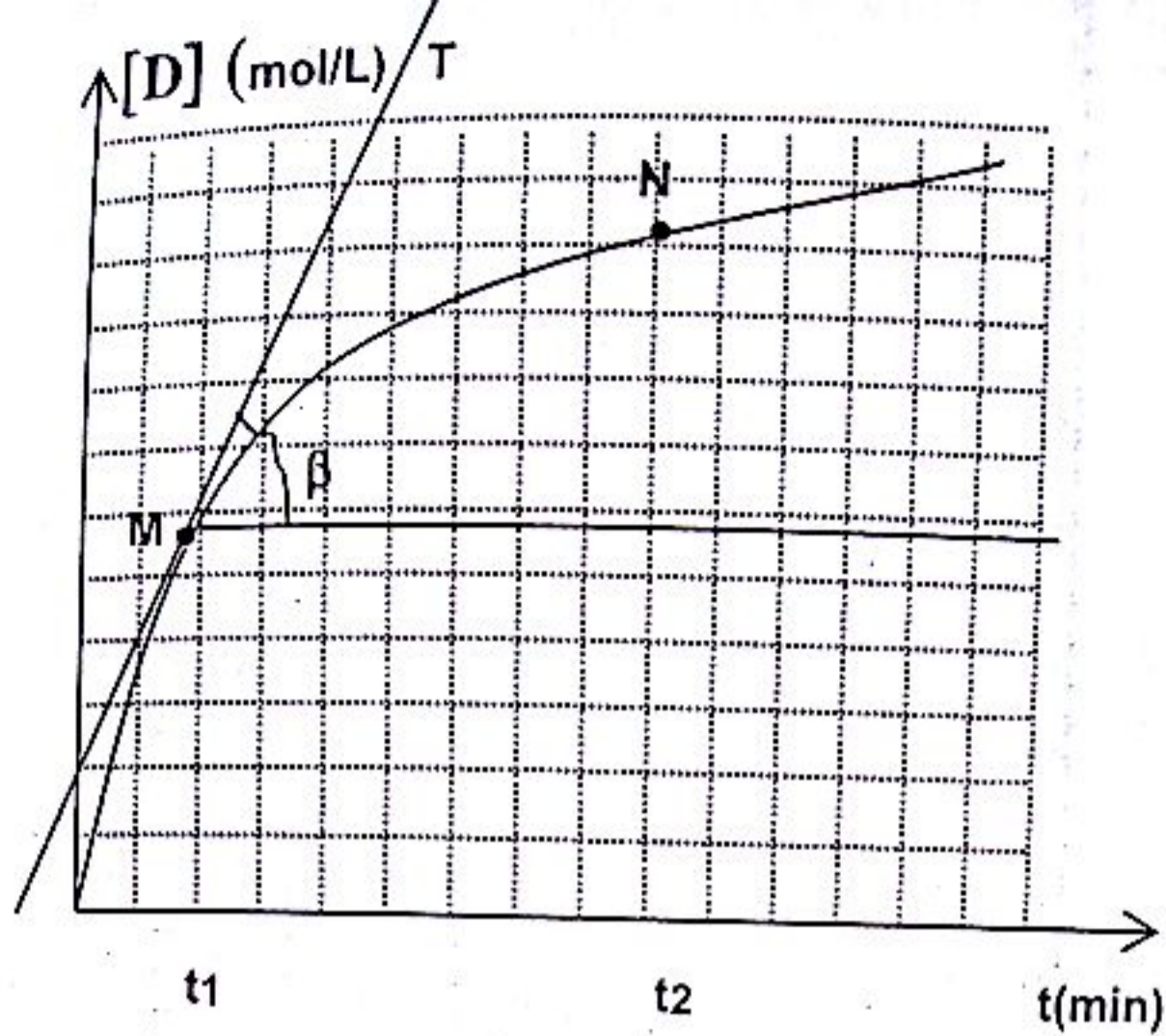
Cette vitesse est représentée par le coefficient directeur de la droite MN joignant les points M et N de la courbe d'abscisses  $t_1$  et  $t_2$

$$V_m(D) = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} = \tan \alpha$$

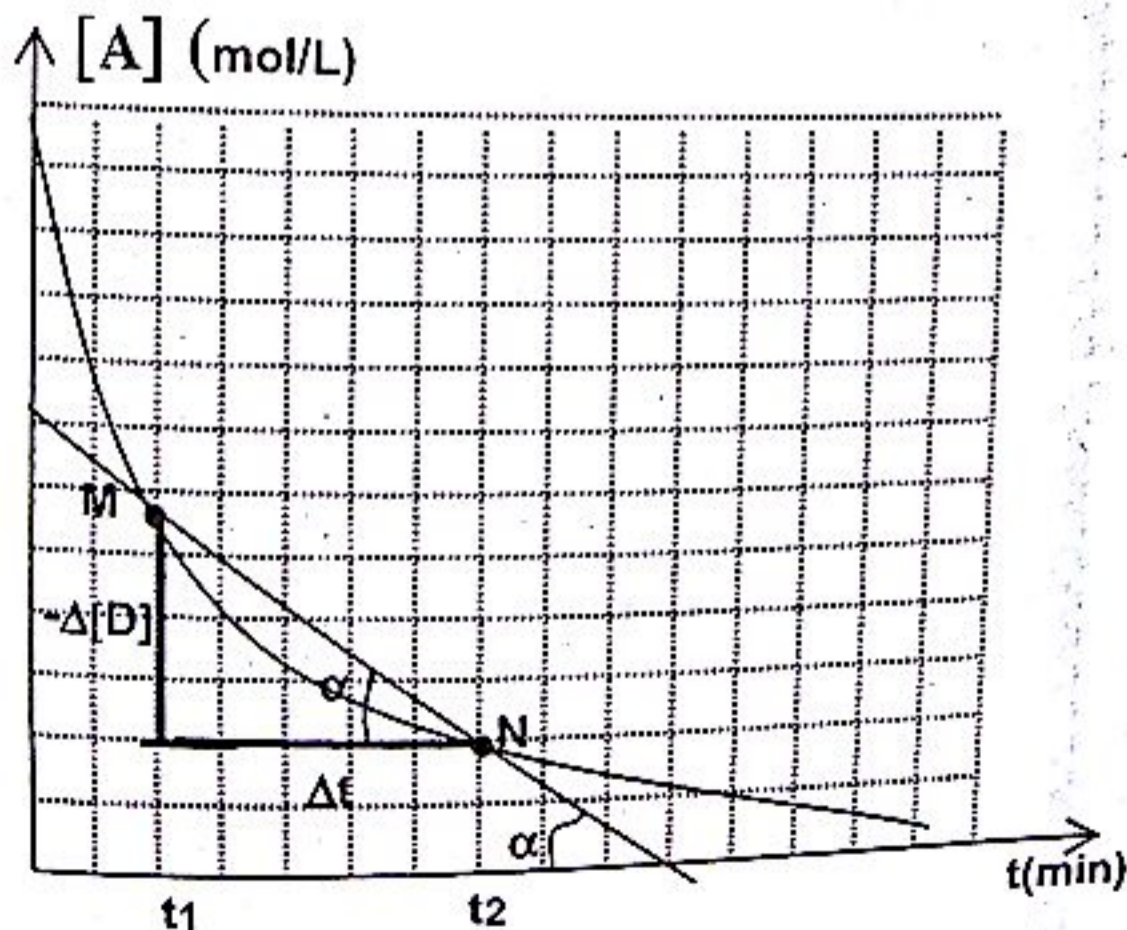


b-) La vitesse instantanée de formation de D est la dérivée par rapport au temps de sa concentration molaire :  $V = \frac{dn(D)}{dt}$

Cette vitesse est représentée à la date  $t_1$  par le coefficient directeur de la tangente en M à la courbe  $V = \frac{d[D]}{dt} = \tan \beta$

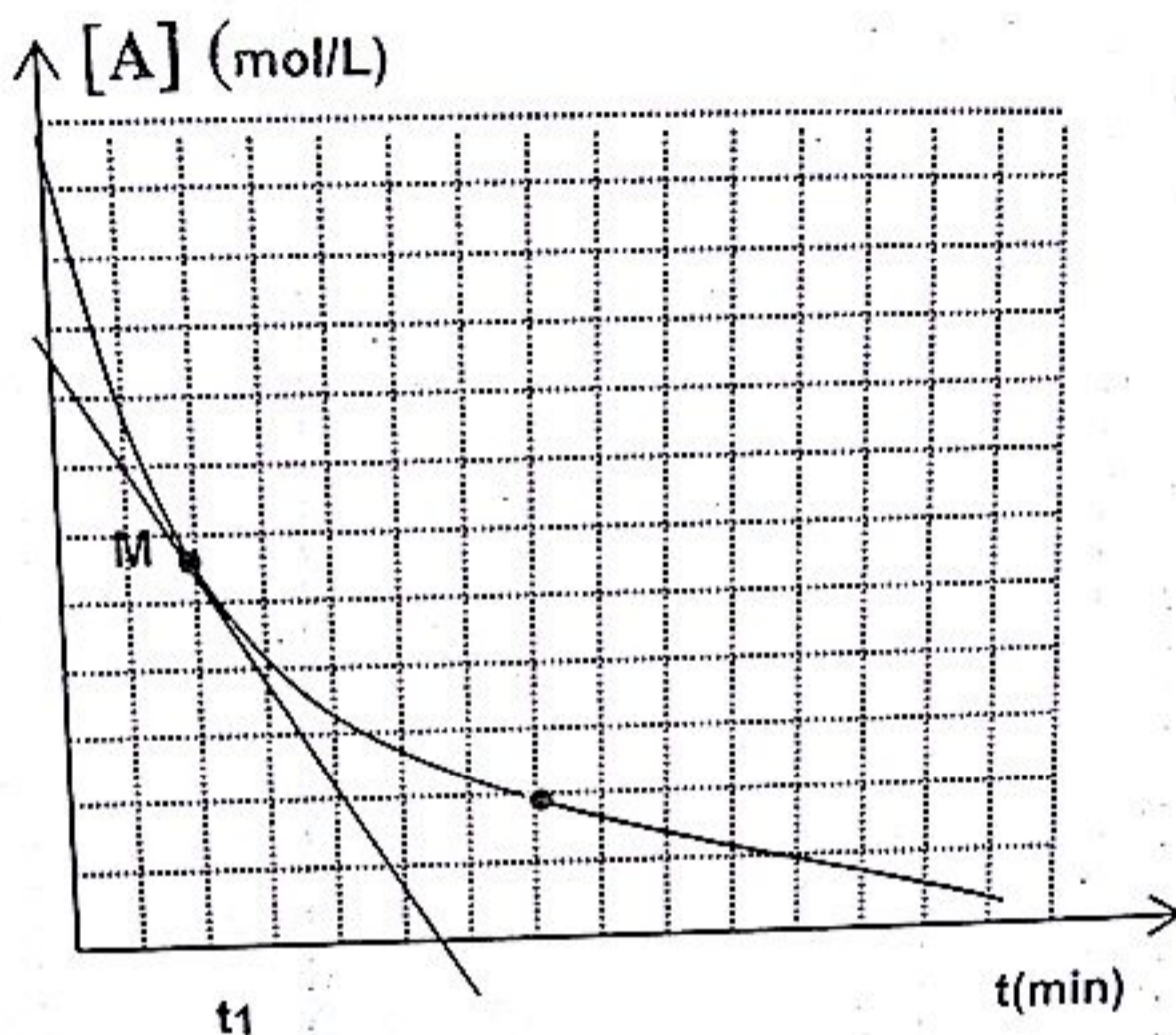


c-) Si la concentration molaire de A varie de  $\Delta[n(A)]$  pendant l'intervalle de temps  $\Delta t$ , sa vitesse moyenne de disparition pendant cet intervalle de temps est définie par  $V_m(A) = -\frac{\Delta[n(A)]}{\Delta t}$



d-) La vitesse instantanée de disparition de A est la dérivée par rapport au temps changée de signe de la concentration molaire de

$$A: v = -\frac{d[A]}{dt}$$



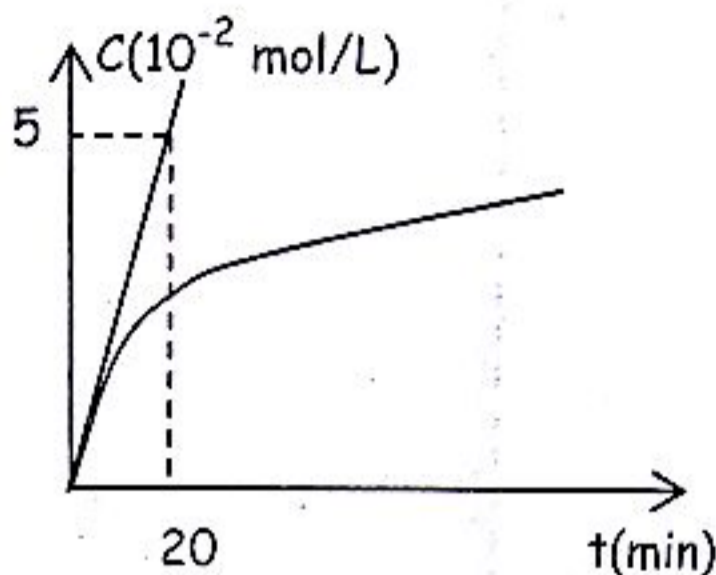
LE GENIE EST FAIT DE 1%  
D'INSPIRATION ET DE 99% DE  
TRANSPIRATION.

T. EDISON

# Avez-vous appris votre cours



a-) On fait réagir de l'acide éthanoinique sur de l'éthanol. On détermine la concentration molaire  $C$  de l'ester formé à plusieurs dates  $t$ . On trace la courbe  $C = f(t)$ .

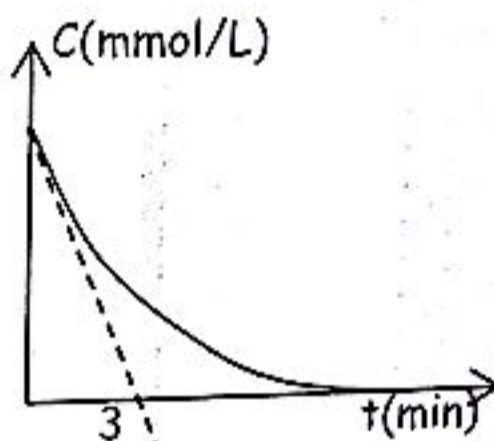


Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Déterminer la vitesse de formation de l'ester à la date 0.

Déterminer à la même date la vitesse de disparition de l'alcool.

b-) On mélange 20 mL de solution acidifiée de permanganate de potassium à 0,20 mol/L avec 20 mL de solution d'acide oxalique à 0,5 mol/L. On trace la courbe donnant la concentration molaire  $C$  de l'ion permanganate en fonction du temps  $t$ .



Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Calculer les concentrations molaires

initiales des ions permanganate et de l'acide oxalique dans le mélange.

Préciser le réactif en défaut.

Déterminer la vitesse de disparition des ions permanganate à la date 0.

Trouver au même instant : la vitesse de disparition de l'acide oxalique

et la vitesse de formation des ions  $Mn^{2+}$ .

c-) On laisse tomber un morceau de magnésium dans une solution d'acide chlorhydrique. On détermine à différentes dates le volume

$V(H_2)$  de dihydrogène dégagé.

On pose  $V_0 =$  volume molaire dans les conditions expérimentales ;

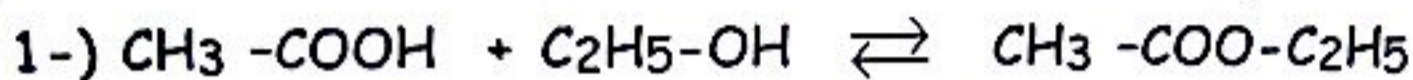
$V =$  volume de la solution (supposé constant).

Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Donner l'expression de la concentration des ions  $Mg^{2+}$  en fonction

des données.

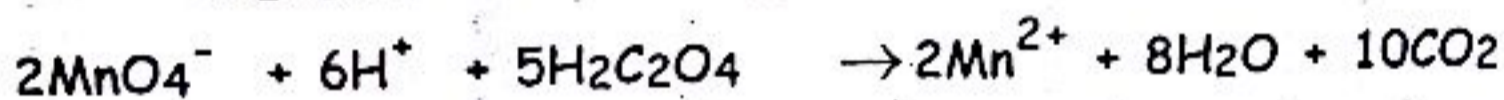
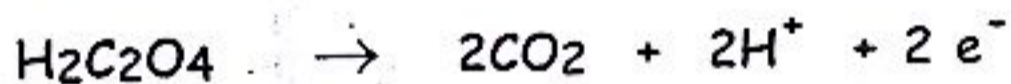
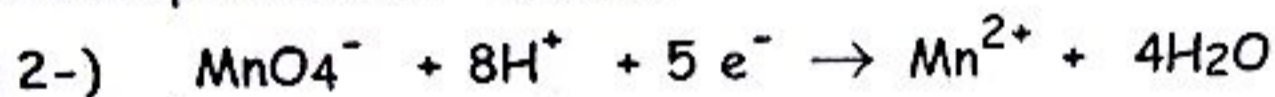
# REPONSES



Vitesse de formation de l'ester à la date 0 :

$$V = \tan\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/min.}$$

Lorsqu'il disparaît une mole d'alcool, il se forme une mole d'ester : la vitesse de formation de l'ester est donc à tout instant égal à la vitesse de disparition de l'alcool.



Concentrations initiales :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{initial}} = 0,1 \text{ mol/L} ; [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{initial}} = 0,25 \text{ mol/L}$$

Le mélange est réalisé dans les proportions stoechiométriques.

Vitesse de disparition des ions permanagante à la date 0

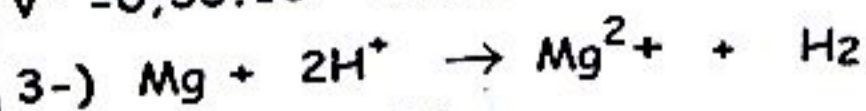
$$v = \frac{0,1 \times 10^{-3}}{3} = 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L /min.}$$

Vitesse de disparition de l'acide oxalique à la date 0

$$v' = 0,33 \times 2,5 \cdot 10^{-4} = 0,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L /min.}$$

Vitesse de formation des ions manganèse à la date 0.

$$v'' = 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L/min.}$$



$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{V(\text{H}_2)}{V_0 V}$$



1  
 A la date  $t=0$ , on mélange 50 mL d'une solution de soude de concentration molaire  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L et 50 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de même concentration molaire. La température du milieu réactionnel est maintenue constante.

A l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du mélange au cours du temps.

1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit..

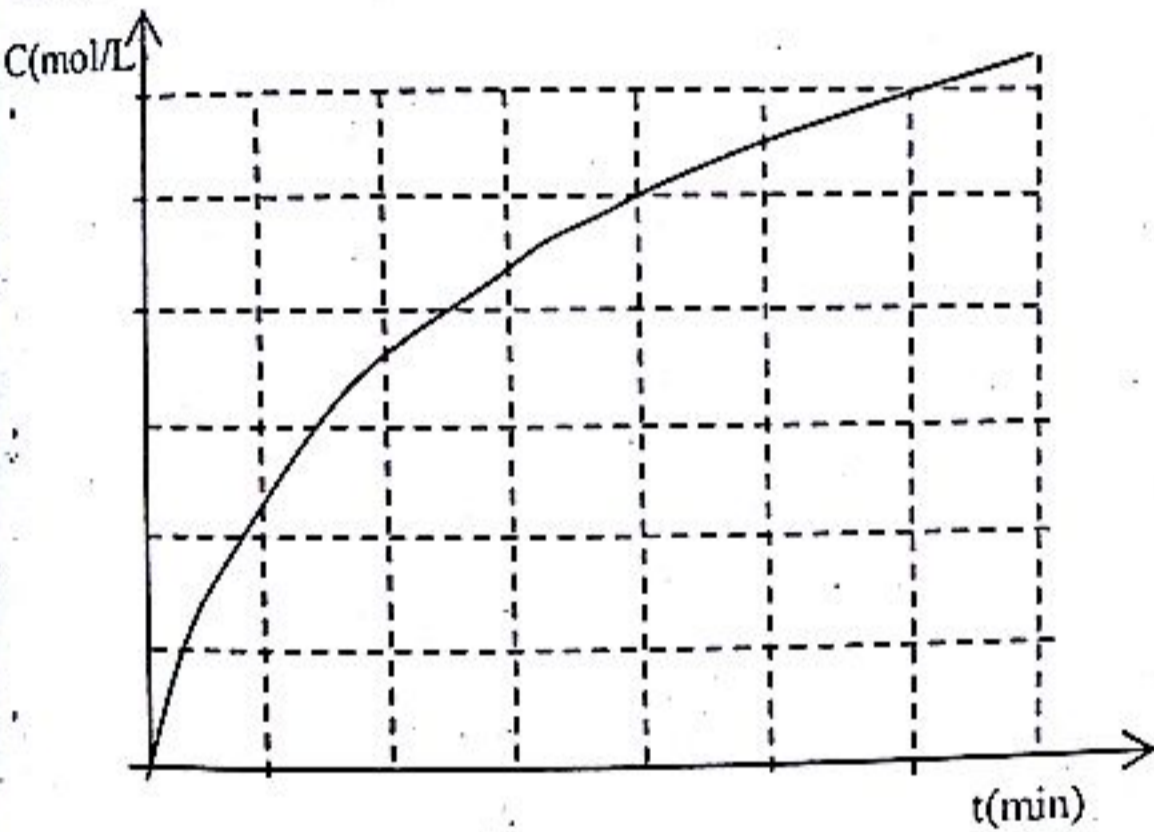
2-) Calculer à la date 0 la concentration des ions  $\text{OH}^-$ .

Montrer que la mesure du pH de la solution à une date  $t$  permet de déterminer

la concentration des ions  $\text{OH}^-$ , qu'on notera  $[\text{OH}^-]$ . Donner à une date  $t$

l'expression de la concentration  $C$  en éthanol en fonction du pH.

3-) Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe traduisant la variation de  $C$  en fonction du temps.



Echelle : 1div  $\leftrightarrow$  4 min ; 1div  $\leftrightarrow$   $10^{-3}$  mol/L

a-) A quelle date la concentration en éthanol est-elle égale à  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L ?

b-) Définir la vitesse de formation de l'éthanol à une date  $t$ .

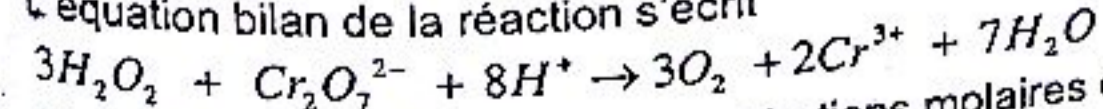
c-) Déterminer à l'aide de la courbe la vitesse de formation de l'éthanol à la date  $t = 16$  min.

2  
 On mélange à la date 0 :

- 30 mL d'une solution aqueuse de dichromate de potassium 0,2M additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique :

- 30 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée 0,2M

L'équation bilan de la réaction s'écrit



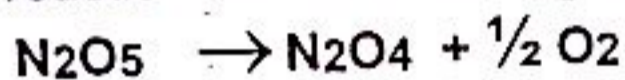
1-) Calculer à la date 0 les concentrations molaires de l'eau oxygénée et des ions dichromate dans le mélange.

Préciser le réactif limitant.

- 2-) Calculer à la fin de la réaction les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans le milieu.
- 3-) Trouver à la fin de la réaction le volume de dioxygène dégagé dans les CNTP.
- 4-) Donner l'allure des courbes qui traduisent l'évolution au cours du temps :
- de la concentration des ions dichromate;
  - de la concentration des ions chrome (III) ;
  - de la concentration de l'eau oxygénée.

## 3

On donne la réaction en milieu homogène gazeux



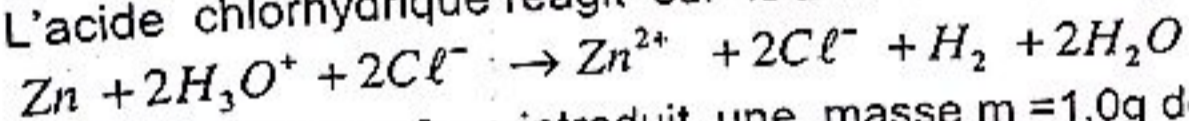
On mesure le volume de dioxygène dégagé au cours du temps, on obtient les résultats suivants:

t(min).	0	13	30	45	60
V(O <sub>2</sub> ) (mL)	0	17	34,5	62	72

- 1-) Représenter la courbe  $V(\text{O}_2) = f(t)$ .
- 2-) Montrer que pour l'intervalle de temps considéré, la vitesse de formation du dioxygène peut être supposée constante. Calculer cette vitesse en L / min puis en mol/min.
- Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est 24 litres.**
- 3-) Si la réaction se poursuit, au bout de combien de temps le volume de dioxygène serait-il égal à 120 mL ?

## 4

L'acide chlorhydrique réagit sur le zinc suivant l'équation bilan



- 1-) A la date  $t = 0$  on introduit une masse  $m = 1,0\text{g}$  de zinc en poudre dans un ballon contenant  $V = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_a = 0,50 \text{ mol/L}$ .

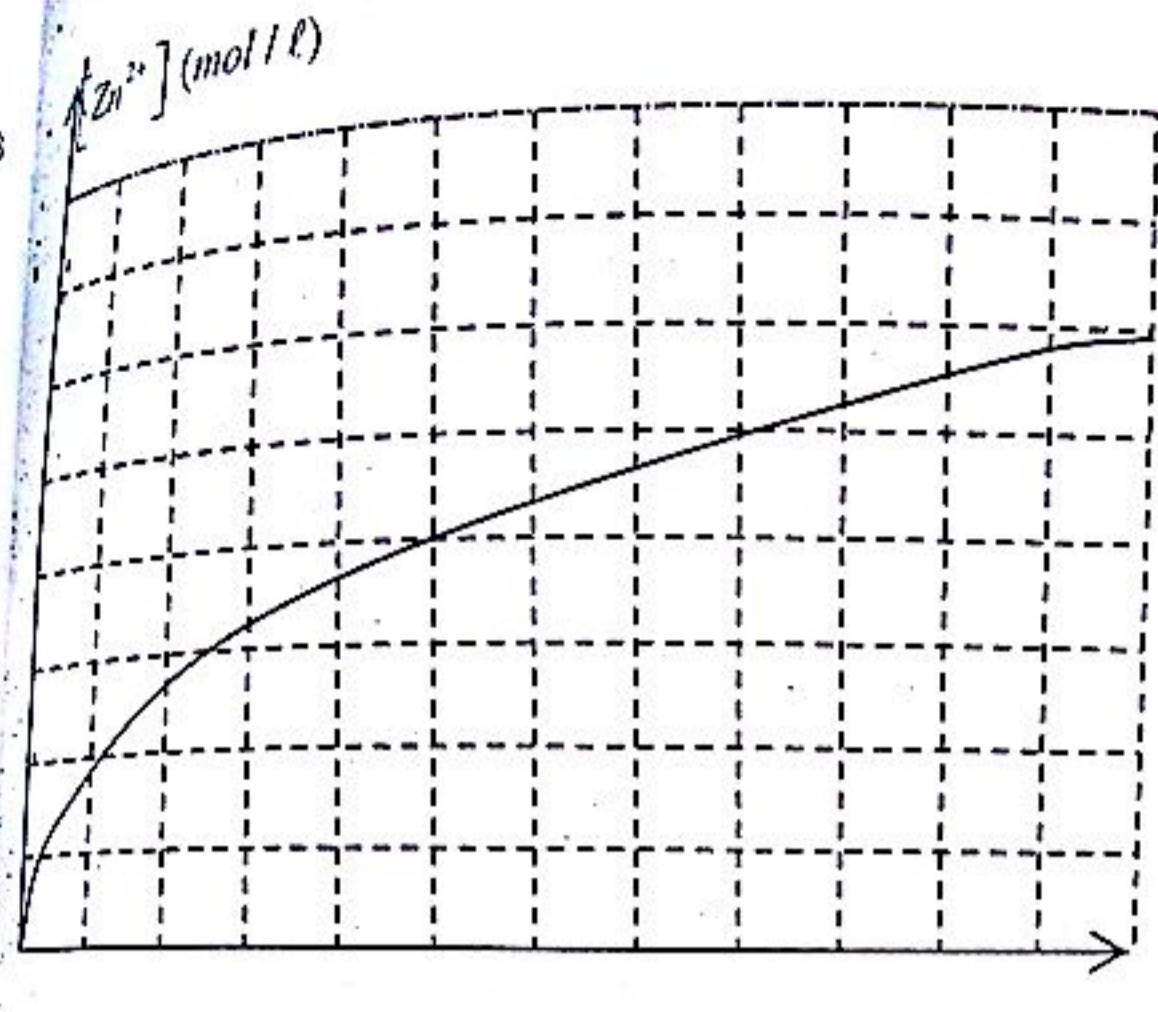
On mesure le volume de dihydrogène recueilli au cours du temps.

Calculer la concentration des ions zinc dans la solution à l'instant où le volume de dihydrogène dégagé est de 0,103 litre.

**Le volume molaire dans les conditions expérimentales est de 24 litres.**

- 2-) Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe ci-dessous qui donne les concentrations des ions zinc dans la solution au cours du temps.
- a-) Déterminer la vitesse moyenne de formation des ions zinc dans l'intervalle (0-500s).
- b-) Déterminer la vitesse instantanée de formation des ions zinc à la date 0.
- c-) Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

On donne : masse molaire du zinc  $M = 65 \text{ g/mol}$ .



Echelle :  
 Abscisse : 1 div  $\leftrightarrow$  100s  
 Ordonnée ; 1 div  $\leftrightarrow$   $4 \cdot 10^{-2}$  mol/L

**5**

On donne la réaction :  $N_2O_5 \rightarrow 2 NO_2 + \frac{1}{2} O_2$   
 Elle se déroule en milieu homogène gazeux et à température constante  $T=1000K$ .  
 Le volume du milieu réactionnel est maintenu constant égal à  $V=10L$ .

On introduit dans le récipient à la date  $t = 0$ ,  $n_0$  moles de  $N_2O_5$ . On mesure la pression qui règne dans le milieu à différentes dates. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau ci-dessous :

t(s)	0	30	60	90	120	150	180
P( $10^4 Pa$ )	6,60	6,72	6,86	7,00	7,13	7,26	7,40

- 1-) Etablir à une date  $t$  la relation qui lie  $P$ ,  $P_0$  (pression à la date 0), et  $P(NO_2)$  (pression partielle du dioxyde d'azote  $NO_2$ ).
- 2-) Tracer la courbe  $P = f(t)$ .
- 3-) Commenter l'allure de la courbe. Montrer que la vitesse de formation de  $NO_2$  est constante. Calculer cette vitesse en mol/s.

**6**

On étudie en phase gazeuse la réaction  $CH_3-CHO \rightarrow CH_4 + CO$   
 réalisée à température constante dans une enceinte de volume constant. On mesure la pression du mélange au cours du temps. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous :

t(min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	34
P(cm Hg)	21,25	22,30	23,40	24,45	25,50	26,56	27,60

On désigne par :  
 $P_0$  la pression initiale ;  $n_0$  le nombre de mole d'éthanal à la date 0 ;  
 $n$  le nombre de mole d'éthanal qui subsistent à la date  $t$ .

1-) Calculer le rapport  $y = \frac{n}{n_0}$  aux différentes dates.

2-) Tracer la courbe  $y = f(t)$ .

3-) Déterminer le temps au bout duquel le quart de l'éthanal a disparu

7

On étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle.

A la date  $t = 0$ , le mélange renferme  $0,05 \text{ mol/L}$  de chacun des réactifs. Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante ( $\theta = 30^\circ\text{C}$ ).

Des prises d'essai de  $10 \text{ mL}$  sont effectuées régulièrement à différentes dates  $t$  et dosées par un volume  $V$  de solution d'acide chlorhydrique  $0,010 \text{ mol/L}$ . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

t(min)	4	8	15	24	37	53	82	145
V(mL)	44,1	38,0	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
C(mol/L)								

1-) Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2-) Compléter le tableau en calculant pour chacune des dates la concentration molaire  $C$  de l'éthanol.

Tracer la courbe traduisant les variations de la concentration molaire  $C$  de l'éthanol en fonction du temps. Commenter brièvement l'allure de la courbe.

3-) A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ? Justifier.

4-) A quelle date la concentration molaire de l'éthanol est-elle égale à  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  ? Calculer la vitesse de formation de l'éthanol à cette date.

Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 60 et 140 min.

8

On se propose d'étudier la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) de formule  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dioxygène et en eau. Le peroxyde d'hydrogène est en solution dans l'eau.

Cette décomposition se fait en présence d'un catalyseur : elle a lieu dans un ballon maintenu à température constante.

A la date  $t = 0$ , la solution contient  $0,020 \text{ mole}$  de peroxyde d'hydrogène et occupe un volume de  $1 \text{ litre}$ . On admet que la décomposition de l'eau oxygénée se fait sans changement de volume de la solution. Le volume de dioxygène obtenu est mesuré à pression constante ; on obtient les résultats suivants :  
Le volume molaire dans les conditions de l'expérience est de  $25 \text{ litres}$ .

t(s)	300	600	900	1500	2100	3300	4500
V(mL)	30	56	80	115	149	181	202
$\text{H}_2\text{O}_2$							

1-) Donner la définition d'un catalyseur.

2-) Ecrire l'équation bilan de la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

3-) Compléter le tableau précédent en calculant les concentrations molaires volumiques du peroxyde d'hydrogène restant en solution.

Pour ce faire, on établira la relation numérique donnant la concentration molaire

volumique exprimée en mol/L :  $[H_2O_2] = 0,020 - 0,080.V$  où  $V$  est le volume

du dioxygène dégagé.

4-) Tracer la courbe donnant la concentration molaire du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps en prenant les échelles suivantes :

Abscisses : 1 division  $\leftrightarrow$  300 secondes. Ordonnées : 1 division  $\leftrightarrow$  2 mmol/L

5-) Définir la vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène. Calculer cette vitesse à la date  $t = 900s$ .

9

1-) Les valeurs des potentiels standard des couples  $I_2 / I^-$  et  $H_2O_2 / H_2O$  sont respectivement 0,54 V et 1,77V. Il est donc envisageable de réaliser l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène).

a-) Ecrire les demi-équations relatives aux deux couples. Ecrire l'équation-bilan.  
b-) Est-il nécessaire d'acidifier le milieu ? Pourquoi ?

2-) A la date 0, on mélange

- 10 mL d'une solution d'iodure de potassium décimolaire ;
- 10 mL de solution d'acide sulfurique de concentration molaire 0,5 mol/L ;
- 8 mL d'eau distillée ;
- 2 mL d'eau oxygénée à 0,10 mol/L

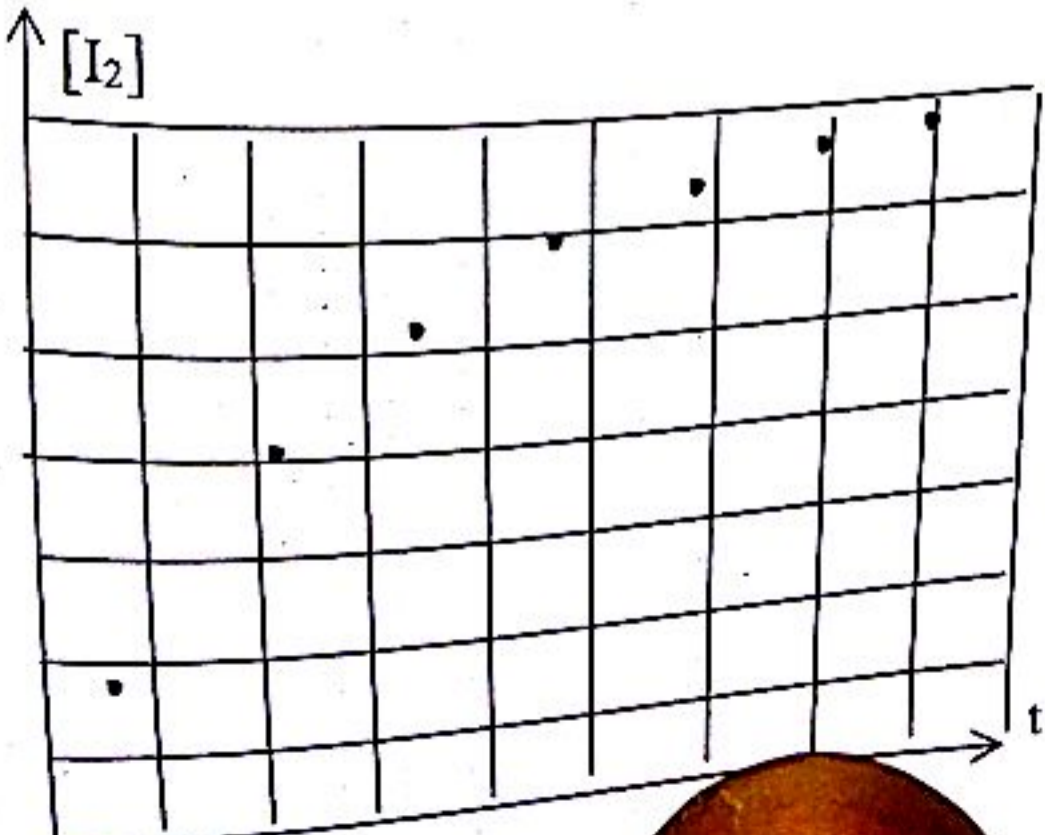
Calculer à la date 0 : les quantités de matière des ions iodure, des molécules d'eau oxygénée et d'ions  $H_3O^+$  dans le milieu réactionnel. Préciser le réactif limitant.

Calculer la concentration molaire maximale du diiode produit par la réaction.

3-) La solution de diiode étant colorée, la concentration du diiode est mesurée à différentes dates  $t$  par une méthode optique grâce à un spectrophotomètre. On obtient les résultats suivants :

t(s)	0	126	434	682	930	1178	1420	1617
$[I_2]$ (mmol/L)	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	6,67

Ces valeurs sont portées sur la courbe ci-dessous.



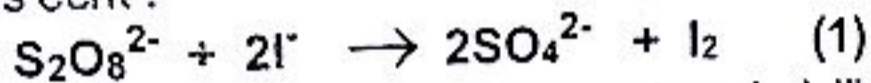
ECHELLE  
1 division  $\leftrightarrow$  200s  
1 division  $\leftrightarrow$   $10^{-3}$  mol/L

Evaluer la vitesse de formation du diiode à chacune des dates suivantes :  
0s ; 150s ; 600s ; 1400s.

Comment évolue cette vitesse de formation du diiode au cours du temps ?  
Justifier théoriquement ce résultat.

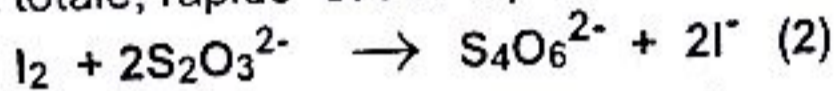
10

On veut étudier la cinétique de la réaction lente entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate ( réaction 1). Les couples mis en jeu sont  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$ .  
L'équation-bilan s'écrit :



Pour cela, on détermine la quantité de diiode formé à l'instant  $t$ , en dosant le diiode par des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (réaction 2)

Cette réaction est totale, rapide et son équation-bilan s'écrit



A la date  $t = 0$ , on mélange  $V_1 = 40$  mL de solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_1 = 0,50$  mol/L et  $V_2 = 10,0$  mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire  $C_2 = 0,10$  mol/L.

A l'instant  $t$ , on prélève un volume  $V = 2,0$  mL du mélange réactionnel obtenu. On ajoute au prélèvement quelques gouttes d'empois d'amidon, qui donne une coloration bleu foncée en présence de diiode et est incolore en présence d'ions iodure ..

On dilue ce prélèvement en ajoutant un volume  $V' = 30,0$  mL d'eau distillée. On effectue alors le dosage du diiode contenu dans la solution aqueuse obtenue à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium, de concentration molaire  $C_3 = 5,0$  mmol/L. On note  $V_3$  le volume versé en fin de dosage. On obtient les résultats suivants :

t(min)	5	10	15	20	25	30	35	40
$V_3$ (mL)	88	12	14	15,2	15,6	16	16	16

1-) On dilue le prélèvement effectué afin de stopper la réaction (1) durant le dosage. Quelle autre méthode aurait-on pu utiliser pour aboutir au même effet ?  
2-) Comment constate-t-on que le dosage du diiode par les ions thiosulfate est terminé ?

3-) On note :

- $n(I_2)$  la quantité en mole de diiode dans l'échantillon dosé ;
- $n'(I_2)$  la quantité de diiode ( en moles ) dans le mélange réactionnel total, dont on supposera le volume constant au cours de l'expérience.

a-) Trouver la relation entre  $n(I_2)$  et  $V_3$ .

b-) Etablir la relation  $n'(I_2) = \frac{(V_1 + V_2) C_3 V_3}{2V}$ .

c-) Compléter le tableau.

t(min)	5	10	15	20	25	30	35	40
V <sub>3</sub> (mL)	8	12	14	15,2	15,6	16	16	16
n'(I <sub>2</sub> ) (mol)								

d-) Tracer la courbe donnant n'(I<sub>2</sub>) en fonction du temps.

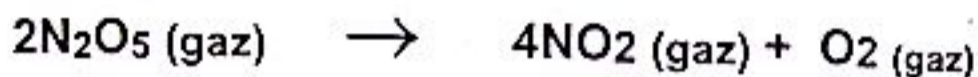
Echelle : 1 div pour 2 min ; 1 div pour 1,0.10<sup>-4</sup> mol.

4-) Déterminer en mol/s la vitesse de formation du diiode à la date 8 min.  
Comment varie qualitativement la vitesse de formation du diiode au cours du temps ?

11

1 bar = 10<sup>5</sup> Pa.

Le peroxyde de diazote N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se décompose suivant la réaction



Dans un réacteur de volume constant, dont la température est maintenue constante égale à 300K, on introduit du pentoxyde de diazote pur sous une pression P<sub>0</sub> = 0,732 bar et on déclenche le chronomètre.

On relève la pression du mélange gazeux P<sub>t</sub> au cours du temps.

t(s)	10	20	30	60	90
P <sub>t</sub> (bar)	0,746	0,756	T 0,766	0,782	0,797
[NO <sub>2</sub> ] (mol/L)					

t(s)	120	150	180	210	240
P <sub>t</sub> (bar)	0,807	0,814	0,820	0,8220	0,825
[NO <sub>2</sub> ] (mol/L)					

On note n la quantité de matière de pentoxyde de diazote ayant disparu à l'instant t.

1-) Exprimer en fonction de n les quantités de matière de dioxygène O<sub>2</sub> et de dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> apparues au même instant t  
En déduire en fonction de n la quantité de matière totale des gaz contenus dans le réacteur.

2-) Le mélange est assimilé à un gaz parfait. On rappelle que dans ces conditions à température et à volume constants, la pression est proportionnelle à la quantité de matière gazeuse.

Exprimer alors n en fonction de P<sub>t</sub>, P<sub>0</sub> et n<sub>0</sub> quantité de matière initiale de pentoxyde de diazote. Compléter le tableau ci-dessus.

Tracer la courbe donnant les variations de la concentration du dioxyde d'azote en fonction du temps.

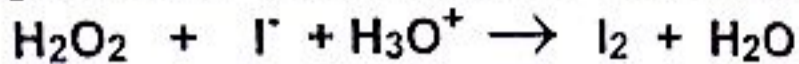
3-) Calculer la vitesse de disparition du pentoxyde de diazote à l'instant t = 2min 30 s

Déterminer la pression à la date de demi-réaction si on laisse la réaction évoluer au-delà de la date t = 240 s.

## 12

On ajoute à la date 0 une solution d'iodure de potassium dans une solution d'eau oxygénée.

Les ions iodure réagissent sur l'eau oxygénée en milieu acide



Des mesures expérimentales permettent de déterminer la concentration molaire de l'eau oxygénée au cours du temps.

t(s)	0	45	150	228	295	393	515	690	980
C (mmol/l)	10	9	7	6	5	4	3	2	1
$\frac{C}{C_0}$									
$\ln \frac{C}{C_0}$									

1-) Ecrire les demi équations relatives aux couples rédox mis en jeu. Equilibrer l'équation précédente.

2-) Tracer la courbe  $C = f(t)$ .

3-) Déterminer à la date 0 la vitesse de disparition de l'eau oxygénée.

4-) On admet que la concentration C de l'eau oxygénée varie avec le temps t

suivant une relation exponentielle de la forme  $C = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$

a-) Compléter le tableau de valeurs en calculant le rapport  $\frac{C}{C_0}$  et  $\ln \frac{C}{C_0}$ .

$C_0$  est la concentration molaire de l'eau oxygénée à la date 0 :  $\ln$  est le logarithme népérien.

Tracer la courbe  $\ln \frac{C}{C_0} = f(t)$ .

b) Déterminer à partir de la courbe obtenue la valeur de  $\tau$ .

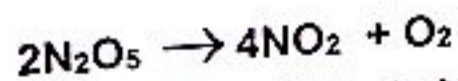
c) Calculer la dérivée par rapport au temps de C pour  $t = 0$ .

En déduire la valeur de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée à la date 0.

⊗ Comparer la valeur ainsi obtenue à la valeur trouvée plus haut.

## 13

La décomposition du pentaoxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_5$  dans du tétrachlorure de carbone s'écrit



Soit  $C_0$  la concentration molaire initiale de  $\text{N}_2\text{O}_5$  et C sa concentration molaire à la date t. On admet que la vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  est proportionnelle à tout instant à la concentration molaire C ( $V = kC$ ; k est une constante).

1-) Déterminer la valeur de k sachant que

- à la date 0 on a  $C = C_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  :

- à la date  $t = 400\text{s}$ , on a  $C = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .
- 2-) Calculer le temps de demi-réaction.
- Calculer la vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  à la date 0.

14

Dans un récipient de volume invariable, on introduit  $n_0$  moles d'arsénure d'hydrogène  $\text{AsH}_3$ . On porte rapidement l'ensemble à la température de décomposition (maintenue constante par la suite) à une date prise comme date  $t=0$ . La pression à cette date 0 est  $P_0$ .

1-) Ecrire l'équation de la réaction de décomposition de l'arsénure d'hydrogène sachant que cette réaction produit du dihydrogène gazeux et de l'arsenic solide.

**A la température expérimentale l'arsénure d'hydrogène est gazeux.**

2-) Soit  $X$  le nombre de moles d'arsénure d'hydrogène dissocié à la date  $t$  et  $P$  la pression totale qui règne dans le milieu réactionnel à cet instant.

a) Exprimer les pressions partielles des constituants gazeux du mélange en fonction de  $n_0$ ,  $P_0$  et  $X$ .

b) Montrer que ces pressions peuvent s'exprimer uniquement en fonction de  $P$  et  $P_0$ .

Calculer alors numériquement leurs valeurs à la date  $t_1$  où  $P$  est égale à 878,5 mm de mercure sachant que  $P_0$  est égale à 748,8 mm de mercure.

3-) On admet que la vitesse de disparition de l'arsénure d'hydrogène est proportionnelle au nombre de moles d'arsénure restant dans le milieu réactionnel.

a-) En déduire la loi de variation de  $X$  en fonction du temps  $t$ .

b-) Montrer que la pression totale peut se mettre sous la forme

$$P = P_0 \frac{(3 - e^{-kt})}{2}$$

c-) Calculer  $P$  à la date  $t = 600\text{s}$ .

On donne  $k = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

15

L'analyse d'un composé organique (A), a permis de lui attribuer la formule  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ . On introduit 2,9 g de ce composé (A) dans un récipient indilatable initialement vide et de capacité 5 litres. Le tout est porté à la température de  $337^\circ\text{C}$ , température à laquelle (A) est gazeux.

1-) Quelle est avant toute décomposition de (A) la pression  $P_0$  en mm de mercure dans le récipient ?

**On donne : constante des gaz parfaits  $R = 8,32 \text{ Sl}$ .**

2-) En fait à  $337^\circ\text{C}$ , le composé (A) se décompose progressivement en éthane et diazote. La température est maintenue constante.

On désigne par  $C_0$  la concentration initiale de (A) et par  $C$  et  $P$  la concentration de A et la pression totale à un instant donné  $t$ .

Etablir la relation  $P = f(C)$  qui lie  $P$  et  $C$ .

3-) On admet que la vitesse de disparition de (A) est proportionnelle à la

concentration molaire de A soit  $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C$ ,  $k$  est une constante.

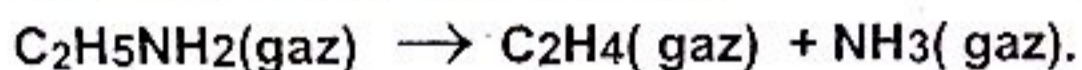
a-) Etablir la relation  $P = f(t)$  qui lie  $P$  et  $t$ .

b-) Sachant qu'à la date  $t = 69$  s, on a  $P = \frac{3P_0}{2}$  on demande :

- la valeur numérique de  $k$  et son unité ;
  - l'expression numérique de  $P$  en fonction de  $t$ .
- c-) Représenter graphiquement  $P = f(t)$ .

### 16

A une température élevée, l'éthylamine se décompose par réaction irréversible en éthène et ammoniac suivant l'équation



Cette réaction qui s'accompagne d'une variation du nombre de moles de gaz est suivie à  $500^\circ\text{C}$  par la mesure de la pression totale au sein d'un réacteur de volume constant. Les mesures ont donné les résultats suivants :

t(min)	0	2	4	8	20	30
P( $10^{-2}$ bar)	7,2	8,4	9,5	11,0	13,4	14,1

Nous désignons par

$P_0$  la pression initiale ;

$n_0$  le nombre de moles d'éthylamine à la date 0 ;

$n$  le nombre de mole d'éthylamine dans le réacteur à une date  $t$ .

1-) Tracer la courbe  $P = f(t)$ .

2-) Sachant que la vitesse de décomposition de l'éthylamine est proportionnelle à

concentration molaire de l'éthylamine, établir la relation  $\ln\left(\frac{2P_0 - P}{P_0}\right) = -kt$  ;

$\ln$  = logarithme népérien.

3-) Tracer la tangente à la courbe à la date 0. Déterminer son coefficient directeur. En déduire la valeur de  $k$ .

### 17

Dans une enceinte initialement vide, de volume  $V = 10$  litres, on introduit à la date 0,  $n_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{N}_2\text{O}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . Il se décompose suivant l'équation-bilan



L'évolution de la réaction est suivie par la mesure de la pression totale à différentes dates. Les résultats sont consignés ci-dessous.

t(min)	0	30	50	70	100
P( $10^3$ Pa)		15,2	16,1	17,1	17,9

1-) Calculer la pression  $P_0$  à la date 0.

2-) Calculer la pression finale  $P_f$  à la fin de la réaction.

3-) Tracer la courbe  $P = f(t)$ . En déduire le temps de demi-réaction.

4-) Tracer la tangente à la courbe à la date 0. Déterminer son coefficient directeur. En déduire la vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}$  à la date 0 en mol/s.

# EXERCICES

## COMPLEMENTAIRES



**C18**

A un volume  $V$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , on ajoute à la date  $t = 0$  un égal volume  $V$  d'une solution d'ester de même concentration molaire.

On détermine expérimentalement le pH du mélange au cours du temps.

1-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2-) Montrer qu'à une date  $t$ , on peut écrire  $[\text{RCOO}^-] = \frac{C}{2} - 10^{\text{pH} - 14}$

3-) Compléter le tableau ci-dessous et tracer la courbe  $[\text{RCOO}^-] = f(t)$

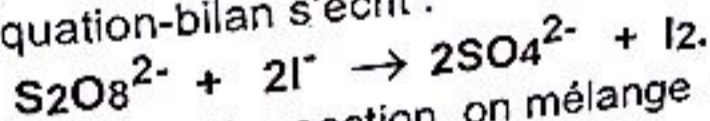
échelle : 1 division pour 2 min ; 2 divisions pour  $10^{-3} \text{ mol/L}$ .

t (min)	0	3	6	9	12	15	18	21	24
pH	12	11,91	11,87	11,83	11,79	11,76	11,73	11,71	11,68
$[\text{RCOO}^-]$									

4-) Déterminer la vitesse de formation des ions carboxylate à la date  $t = 10 \text{ min}$ .

**C19**

On considère la réaction entre les ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et les ions iodure  $\text{I}^-$ , réaction totale dont l'équation-bilan s'écrit :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on mélange à la date  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 500 \text{ mL}$  de solution de peroxydisulfate de potassium

$(2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$  de concentration  $C_1 = 0,02 \text{ mol/L}$  avec un volume  $V_2 = 500 \text{ mL}$  solution d'iodure de potassium  $(\text{K}^+ + \text{I}^-)$  de concentration molaire  $C_2 = 0,03 \text{ mol/L}$ .

On suit l'évolution de la formation du diiode au cours du temps.

1-) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs. Montrer que l'ion iodure est le réactif limitant (réactif en défaut).

2-) En déduire la concentration finale en diiode.

3-) La concentration molaire instantanée en diiode peut être modélisée par l'expression mathématique :  $[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 + \alpha kt}$  où  $\alpha$  et  $k$  sont des constantes

que l'on se propose de déterminer et  $t$  le temps. Que dire de  $t$  à l'état final ? En déduire la valeur de la constante  $\alpha$  ainsi que son unité.

4-) Par une méthode appropriée on a pu déterminer la concentration molaire en diiode à différentes dates  $t$ . Les résultats sont consignés ci-après.

t(min)	0	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
[I <sub>2</sub> ] (10 <sup>-3</sup> mol/L)	0,0	0,8	1,5	2,7	3,3	4,0	4,3	4,7	5,0	5,2	5,3	5,4	5,5

- a-) Définir la vitesse volumique instantanée du diiode.
- b-) Etablir l'expression de cette vitesse en fonction des constantes  $\alpha, k$  et  $t$ . En déduire l'expression de la vitesse à la date  $t = 0$ .
- c-) Tracer la courbe  $[I_2] = f(t)$

Echelles : 1 cm pour 5 min ; 2 cm pour 10<sup>-3</sup> mol/L.

d-) Déterminer graphiquement la vitesse volumique instantanée de formation du diiode à  $t = 0$  puis à  $t = 10$  min. Déterminer la valeur numérique et l'unité de  $k$ .

### C20

L'énergie lumineuse absorbée par une espèce colorée dépend de la longueur d'onde utilisée.

Un spectrophotomètre, une fois réglé, donne une mesure de cette absorption par l'intermédiaire d'une grandeur numérique sans dimension: l'absorbance  $A$ .

En général, l'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire de l'absorbant  $A = k \cdot C$ .

Un technicien veut suivre au spectrophotomètre la réaction en milieu acide entre les ions  $MnO_4^-$  ( qui donnent à la solution une coloration violette) et les molécules (incolores) d'acide oxalique  $H_2C_2O_4$ .

#### Première étape

1-) Il place dans le spectrophotomètre une cuve contenant 1,0 mL de permanganate de potassium à  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L ; 0,5 mL d'acide oxalique à 0,5 mol/L et 1,0 mL d'eau.

Cette cuve est traversée par un faisceau lumineux adéquat. L'appareil délivre la courbe (a) de la figure ci-dessous représentative des valeurs d'absorbance au cours du temps.

Quelle est l'espèce concernée par cette mesure ? Que dire de la concentration de cette espèce au vu de la courbe (a).

Montrer que le coefficient  $k$  correspondant à cette espèce vaut  $2,2 \cdot 10^3$  L.mol<sup>-1</sup>.

#### Deuxième étape

2-) Il remplace la cuve par une autre contenant 1,0 mL de permanganate à  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L ; 0,5 mL d'acide sulfurique à 0,50 mol/L et il ajoute 1,0 mL d'une solution d'acide oxalique à  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L à la date  $t = 0$ .

L'appareil trace alors la courbe (b) représentative de l'évolution de la réaction totale d'équation-bilan  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ .  
 Quelle est l'espèce concernée par cette mesure ? Quelle information donne le graphe (b) sur cette espèce ?

3-) Le spectrophotomètre calcule aussi la dérivée de l'absorbance A et la grandeur X définie par  $X = -100 \frac{dA}{dt}$ . Les valeurs X exprimées en  $\text{min}^{-1}$  sont portées dans le tableau incomplet ci-dessous.

t(s)	100	130	150	170	190	195	200
X ( $\text{min}^{-1}$ )	9,7	13,4		37,4	53,9	63,0	75,0
t(s)	205	210	220	230	247	257	
X ( $\text{min}^{-1}$ )	84,5	101,2	158,3	253	30,5	2,0	

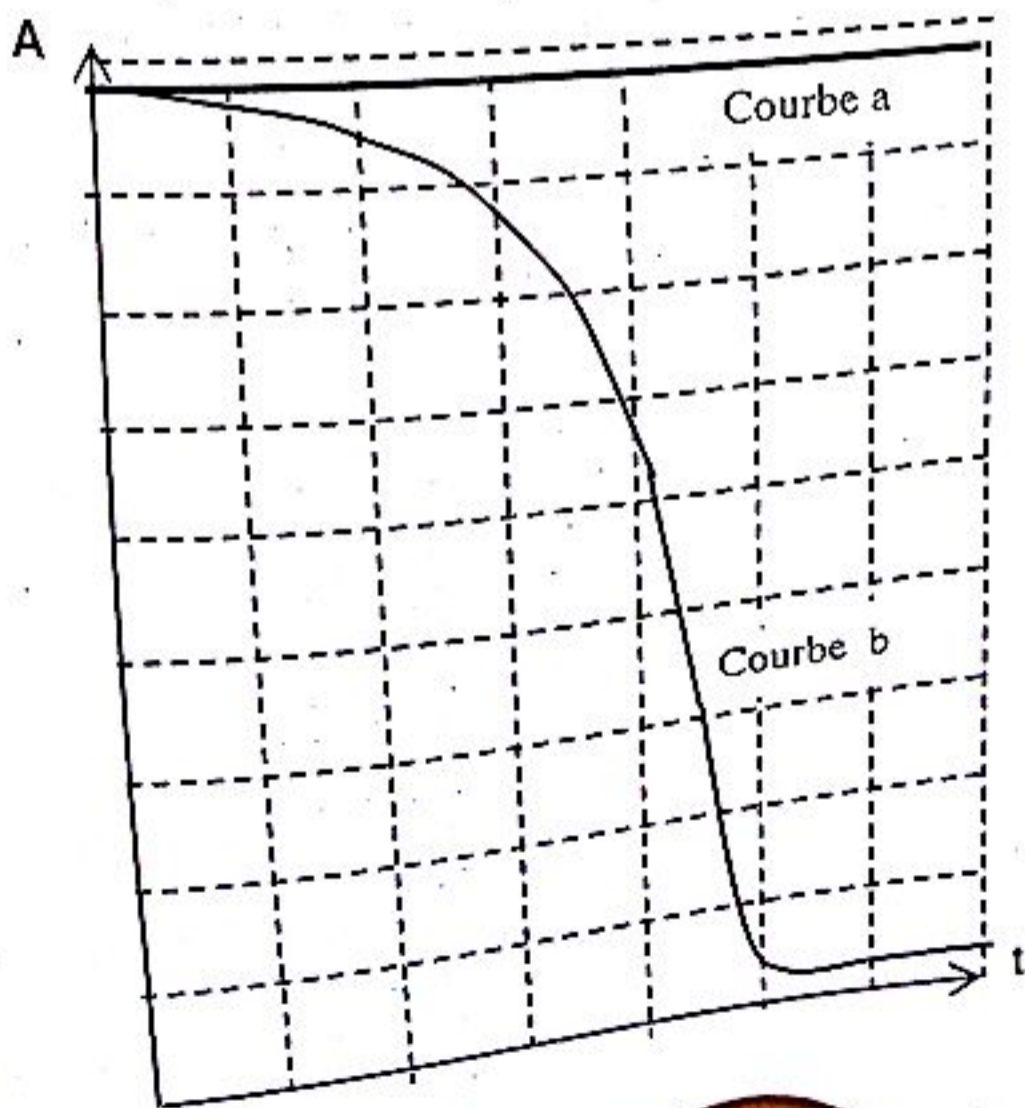
a-) Définir la vitesse  $V(t)$  de disparition à volume constant de l'espèce  $\text{MnO}_4^-$ .  
 b-) Ecrire l'équation de la grandeur X en fonction de la vitesse V.  
 c-) Expliquer comment on peut évaluer numériquement X à une date t donnée à partir de la courbe (b) ; compléter la case vide du tableau puis calculer V au même instant.

d-) Au vu de ce tableau, dire comment évolue la vitesse V au cours du temps ?

4-) Ici l'un des produits de réaction, l'ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , catalyse la réaction.

a-) Quel est le rôle d'un catalyseur ?

b-) Deux paramètres antagonistes d'évolution de la vitesse V entrent en compte : l'un est la concentration en catalyseur (dont l'augmentation permet d'accélérer la réaction), quel est l'autre ?



Echelle :  
 1 div  $\leftrightarrow$  50s ;  
 1  $\leftrightarrow$  div 0,2

## C21

### 1-) DU CHLORE A L'EAU DE JAVEL

Lire attentivement le texte ci-après et répondre aux questions posées. L'eau de Javel, préparée depuis plus de deux siècles, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. Par ailleurs, dans le corps humain, son implication dans la cascade d'intermédiaires réactifs fabriqués par les phagocytes pour détruire les agents pathogènes (micro-organismes, parasites, etc) et défendre l'organisme a été démontrée récemment.

C'est dans les années 1770 que le suédois SCHEELE découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans après, les travaux de GAY-LUSSAC en France et de DAVY en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par BERTHOLLET dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions atmosphériques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau (2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C, sous 1,013 bar). Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissout dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de « chlorure décolorant », contenant des ions hypochlorite, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique (l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium) reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel.

Industriellement l'eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant du dichlore gazeux, provenant d'une électrolyse dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse. Chimiquement il y a dismutation du chlore en ions hypochlorite en milieu basique.

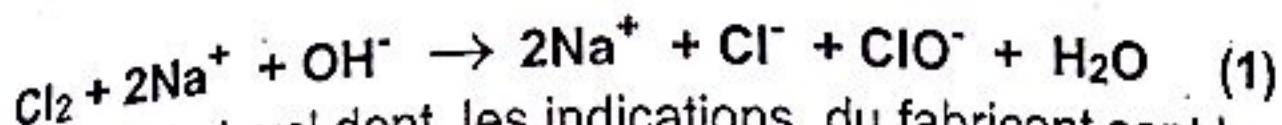
- 1-1) Quelle est la nature du gaz verdâtre découvert par SCHEELE en 1770 ?  
Quelles propriétés physico-chimiques de gaz connaissez-vous ?
- 1-2) Quelle est l'espèce chimique qui est le constituant essentiel de l'eau de javel ?
- 1-3) Ecrire l'équation-bilan des réactions successives, qui d'après le texte, permettent d'obtenir de l'eau de javel à partir de l'acide chlorhydrique.
- 1-4) A partir de l'équation-bilan du dichlore sur l'hydroxyde de sodium, réaction conduisant à l'eau de javel, expliquer ce qu'est une réaction de dismutation.
- 1-5) Calculer la quantité de matière correspondant à sa solubilité réduite à 25°C sous 1,013 bar.

### 2 - ETUDE DE L'EAU DE JAVEL COMMERCIALE

La concentration d'une eau de javel est exprimée en degré chlorométrique noté °chl.

Le degré chlorométrique correspond au volume en litres de dichlore gazeux, dans les conditions de température et de pression telles que

$V_0 = 22,4 \text{ L/mol}$ , utilisé lors de la préparation d'un litre d'eau de javel selon l'équation-bilan :



On utilise de l'eau de javel dont les indications du fabricant sont les suivantes :

Volume : 250 mL ;

Degré chlorométrique : 68°chl ;

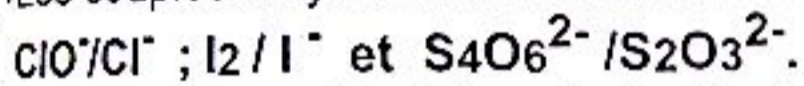
Composition : solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) et de chlorure de sodium ;

Date de fabrication : 1998.

2-1) On se propose de déterminer le degré chlorométrique de l'eau de javel à un instant donné à partir d'un titrage indirect d'oxydoréduction. Pour ce faire, on prépare 100 mL d'une solution de cette eau de javel diluée 10 fois. Dans un erlenmeyer, on introduit 10 mL d'eau de javel diluée. A l'aide d'une pipette jaugée, on y ajoute rapidement 20 mL de solution d'iodure de

potassium de concentration  $10^{-1}$  mol/L ; puis 20 mL de solution d'acide sulfurique 2 mol/L. On ajoute alors une solution de thiosulfate de sodium à  $10^{-1}$  mol/L ; il a fallu un volume de  $7 \text{ cm}^3$  de cette solution pour décolorer le mélange.

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu sont :



a-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'ion hypochlorite et l'ion iodure.

b-) Ecrire l'équation-bilan de titrage du diiode par les ions thiosulfate.

c-) Calculer la quantité de matière de diiode titré.

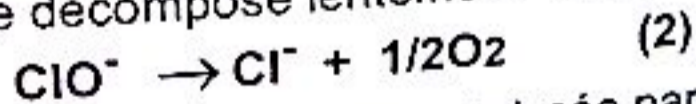
d-) Calculer la concentration en ions hypochlorite de la solution diluée.

e-) En déduire la concentration en ions hypochlorite de la solution commerciale d'eau de javel à l'instant où le titrage a lieu.

f-) Montrer que le degré chlorométrique de l'eau de javel est donnée par le produit  $V_0 \times [\text{ClO}^-]$  où  $V_0$  est le volume molaire des gaz dans les CNTP, soit  $22,4 \text{ L/mol}$ .

g-) Calculer le degré chlorométrique de l'eau de javel titrée. La comparer avec la valeur théorique. Conclure.

2-2) L'eau de javel se décompose lentement selon la réaction



On étudie la cinétique de cette réaction catalysée par des ions cobalt  $\text{Co}^{2+}$ . Pour cela, on utilise à nouveau un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de solution commerciale d'eau de javel diluée 10 fois ; on déclenche le chronomètre à l'instant où on met le catalyseur dans la solution. Les mesures du volume de dioxygène  $V(\text{O}_2)$  dégagés permettront de déterminer les valeurs de la concentration en ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  à des instants donnés. Le volume de dioxygène est déterminé dans les CNTP ( $V_0 = 22,4 \text{ L/mol}$ ) à des instants donnés (voir tableau suivant).

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
V(O <sub>2</sub> ) mL.	0	42	74	106	138	163	189	212	231	246	255
[ClO <sup>-</sup> ] mol/L											

t(s)	330	360	390	420	450	∞
V(O <sub>2</sub> ) mL	269	278	286	291	295	295
[ClO <sup>-</sup> ] mol/L						

a-) A partir de la mesure de V(O<sub>2</sub>) à l'infini, déterminer la concentration en ions hypochlorite à t = 0 dans la solution diluée.

b-) Etablir l'expression de la concentration en ions hypochlorite dans la solution diluée à la date t en fonction de [ClO<sup>-</sup>], V(O<sub>2</sub>) et V<sub>0</sub>.

c-) Compléter le tableau de valeurs ci-dessus et tracer la courbe [ClO<sup>-</sup>] = f(t).

Echelle : 1 cm ↔ 30s ; 1 cm ↔ 2,1 · 10<sup>-2</sup> mol/L.

d-) Déterminer la vitesse instantanée de disparition de l'ion hypochlorite au temps de demi-réaction et à la date t = 240 s.

Quel facteur cinétique justifie l'évolution de la vitesse au cours du temps ?

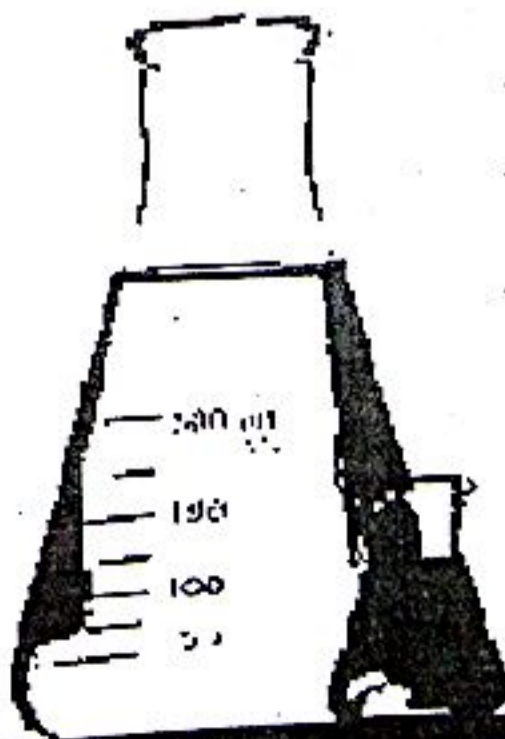
e-) Sur le graphe précédent, donner l'allure de la courbe représentant l'évolution de [ClO<sup>-</sup>] = f(t) en l'absence de l'ion cobalt.

f-) Nous nous intéressons à nouveau au vieillissement de l'eau de javel. Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans l'eau de javel commerciale étudiée :

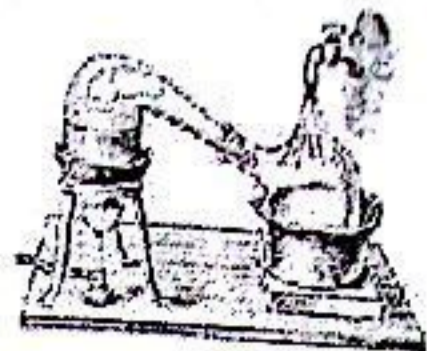
- à la date de la fabrication ;
- à l'instant initial.

Conclure.

(Concours général - extraits).

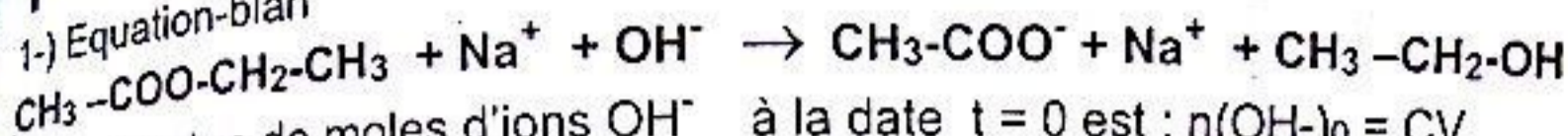


# CORRECTION



1

1-) Equation-bilan



2-) Le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  à la date  $t = 0$  est :  $n(\text{OH}^-)_0 = CV$

$C$  = concentration molaire de la solution de soude ;

$V$  = volume de la solution de soude

La concentration initiale des ions hydroxyde est :  $[\text{OH}^-]_0 = \frac{n(\text{OH}^-)_0}{V_T}$

$V_T$  est le volume total du mélange

$$[\text{OH}^-]_0 = \frac{n(\text{OH}^-)_0}{V_T} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

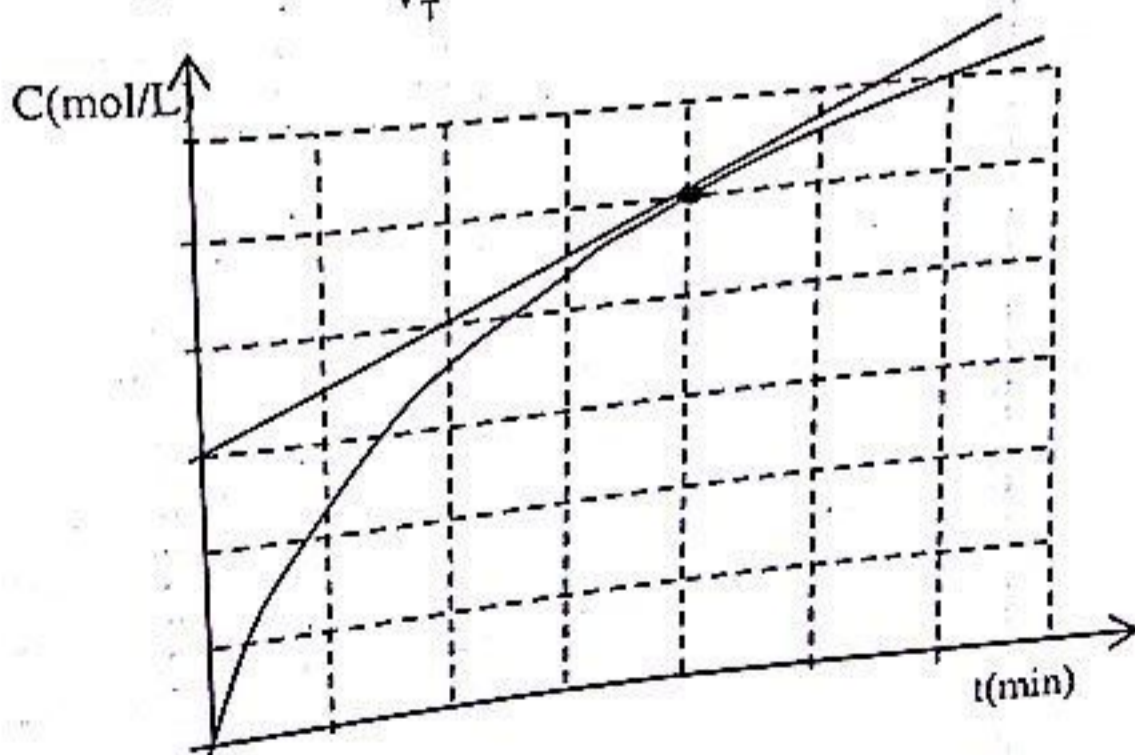
A une date  $t$  quelconque, la concentration des ions  $\text{OH}^-$  peut se déduire de la valeur du pH de la solution

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14}$$

L'équation-bilan montre que le nombre de moles d'éthanol formé est égal au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  disparus c'est-à-dire à  $n(\text{OH}^-)_0 - n(\text{OH}^-)$ . Ce qui nous donne

$$C = [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}] = \frac{n(\text{OH}^-)_0 - n(\text{OH}^-)}{V_T} = [\text{OH}^-] - 10^{\text{pH}-14}$$

3-)



Echelle : 1div  $\leftrightarrow$  4 min ; 1div  $\leftrightarrow$   $10^{-3}$  mol/L

- a) La lecture sur le graphe montre que l'on a  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/L pour  $t = 16$  min.
- b) La vitesse instantanée de formation de l'éthanol est la dérivée par rapport au temps de la concentration molaire de l'alcool.

$$V = \left( \frac{d[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{dt} \right)_t = \left( \frac{dC}{dt} \right)_t$$

c-) A la date  $t = 16$  min, la vitesse de formation de l'alcool est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date  $t = 16$  min.

$$V_{16 \text{ min}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}}{16 - 0} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L/min}$$

## 2

Le nombre de moles d'eau oxygénée à la date 0 est

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 V_1 = 0,2 \times 30 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

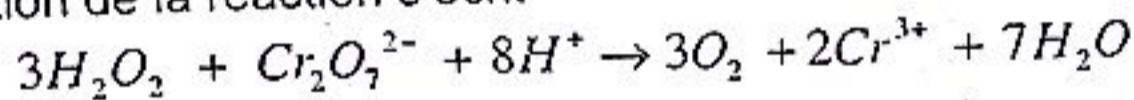
Le nombre de moles d'ions dichromate à la date 0 est

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C_2 V_2 = 0,2 \times 30 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Les concentrations molaires initiales de ces espèces sont respectivement:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,10 \text{ mol/L}; \quad [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,10 \text{ mol/L};$$

L'équation de la réaction s'écrit



Nous vérifions que l'on a  $\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{3} < \frac{n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{1}$

Le réactif limitant est l'eau oxygénée.

2-) :

	$3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
$t = 0$	$6 \times 10^{-3} \text{ mol}; 6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ <span style="float: right;"><math>0 \text{ mol}</math></span>
fin réaction	$0 \text{ mol}$ <span style="margin-left: 100px;"><math>4 \times 10^{-3} \text{ mol}</math></span> <span style="float: right;"><math>4 \times 10^{-3} \text{ mol}</math></span>

Les concentrations molaires à la fin de la réaction sont

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{4 \times 10^{-3}}{V_1 + V_2} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L};$$

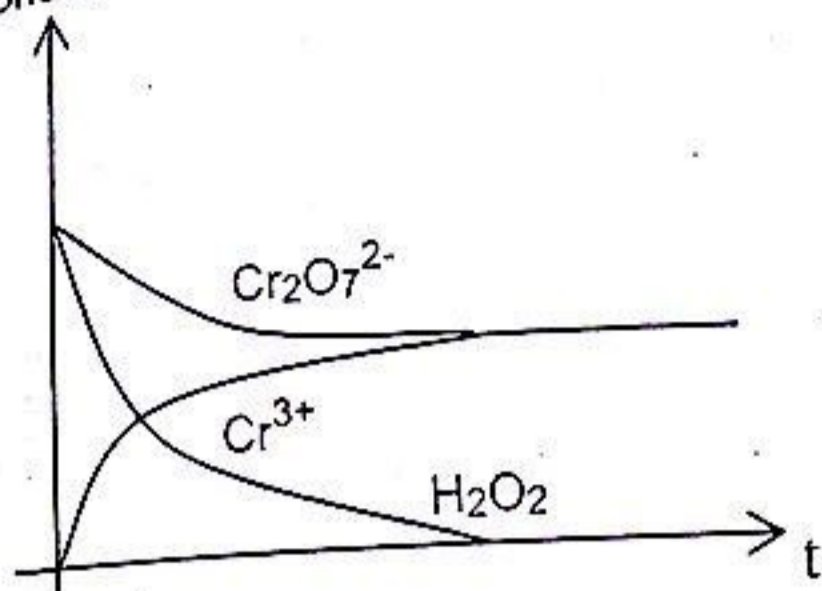
$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{4 \times 10^{-3}}{V_1 + V_2} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3-) Le nombre de moles de dioxygène formé à la fin de la réaction est

$$n(\text{O}_2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; \text{ le volume correspondant est}$$

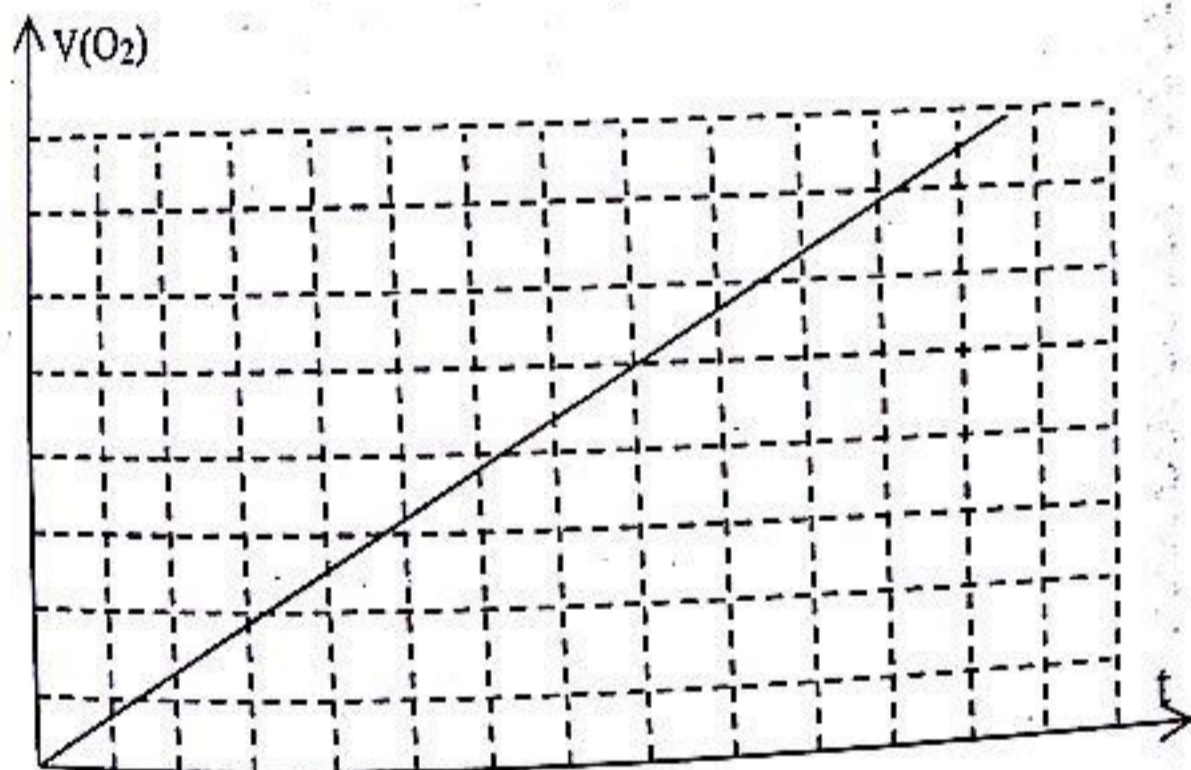
$$V(\text{O}_2) = 6 \times 10^{-3} \times 22,4 = 134,4 \cdot 10^{-3} \text{ litre}$$

Concentrations



3

1-) Courbe  $v(\text{O}_2) = f(t)$



Echelle : 1 div  $\Leftrightarrow$  10min ; 1 div  $\Leftrightarrow$  10 mL

2-) La courbe  $v(\text{O}_2) = f(t)$  est une droite passant par l'origine : son équation est de la forme  $y = ax$  (  $a$  étant une constante )

La vitesse de formation du dioxygène est la dérivée par rapport au temps du nombre de moles de dioxygène  $n(\text{O}_2)$  : l'expression de la vitesse est :

$$\frac{d(n_{\text{O}_2})}{dt} = \frac{1}{V_m} \frac{d(v_{\text{O}_2})}{dt} \quad V_m \text{ est le volume molaire.}$$

$\frac{d(v_{\text{O}_2})}{dt}$  représente le coefficient directeur de la droite  $v(\text{O}_2) = f(t)$  : c'est une constante.

Comme le volume molaire est constant, nous pouvons conclure que la vitesse de formation du dioxygène est aussi constante. Cette vitesse est représentée par le coefficient directeur de la droite : elle est égale à

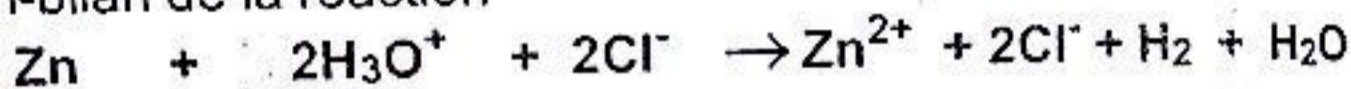
$$\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta t} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ L/min} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{24} \text{ mol/min} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min.}$$

3-) Le volume de dioxygène dégagé varie avec le temps suivant la relation  $V(O_2) = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot t$

Pour  $v(O_2) = 120 \text{ mL}$ , nous tirons facilement  $t = 96 \text{ min}$ .

#### 4

1-) Equation-bilan de la réaction



$t = 0$        $1/65 \text{ mol}$        $0,02 \text{ mol}$

A une date  $t$  quelconque, l'équation montre que le nombre de moles de dihydrogène formé est égal au nombre de moles d'ions zinc formés.

A l'instant considéré, le nombre de moles d'ions zinc formé est donc :

$$n(\text{Zn}^{2+}) = \frac{n(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{0,103}{24}$$

La concentration des ions zinc à cette date est :  $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{n(\text{Zn}^{2+})}{V}$

$V$  étant le volume de la solution

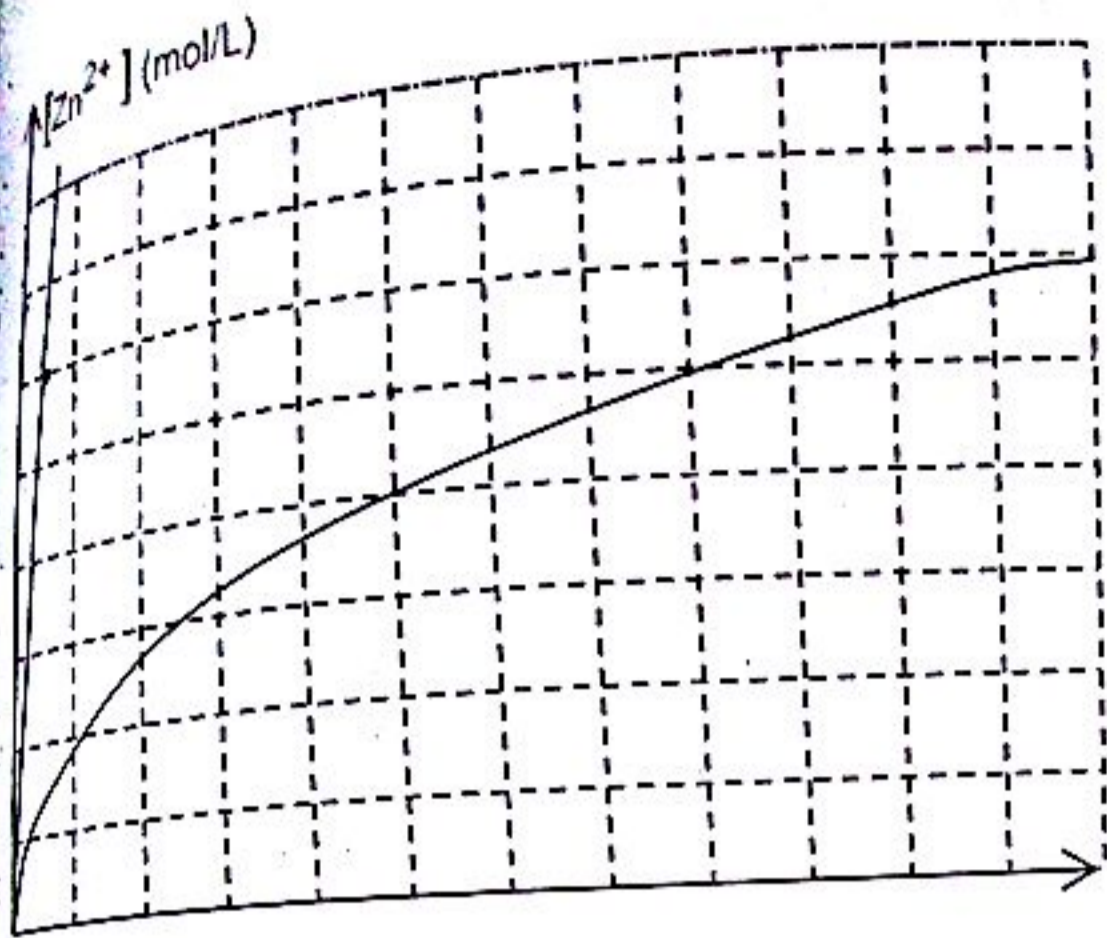
Application numérique :  $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{0,103}{24 \times 40 \times 10^{-3}} = 1,073 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

2-) a) La vitesse moyenne de formation des ions zinc entre les dates 0 et 500s est

$$v_m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{\Delta[\text{Zn}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{16 \cdot 10^{-2} - 0}{500 - 0} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L/s}$$

b-) La vitesse de formation des ions zinc à la date 0 est représentée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date 0.

$$v_0(\text{Zn}^{2+}) = \left( \frac{d[\text{Zn}^{2+}]}{dt} \right)_0 = \frac{24 \cdot 10^{-2} - 0}{50 - 0} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/s.}$$



Echelle :

$$1 \text{ div} \leftrightarrow 100 \text{ s}$$

$$1 \text{ div} \leftrightarrow 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

c-) Le temps de demi-réaction  $t_{\frac{1}{2}}$  est le temps nécessaire à la disparition

de la moitié du réactif limitant.

Cherchons le nombre initial de moles de zinc et d'ions hydronium à la date 0.

$$n_0(\text{Zn}^{2+}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{1}{65} = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}; n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C_a V = 0,5 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Nous constatons que nous avons

$$\frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} < \frac{n_0(\text{Zn})}{1} : \text{le réactif limitant est } \text{H}_3\text{O}^+.$$

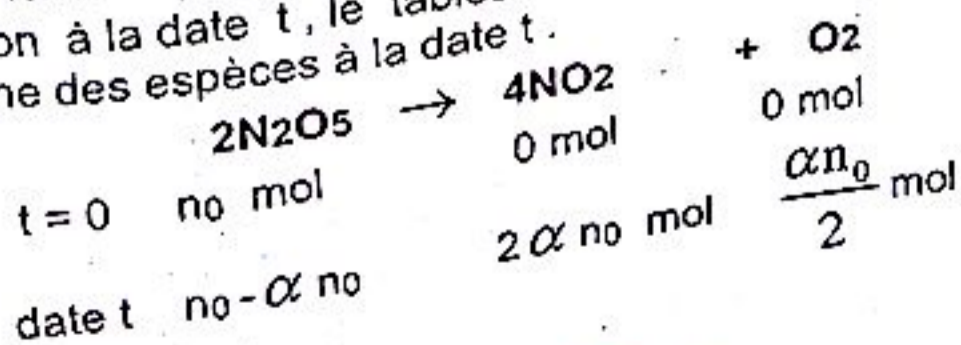
Au temps de demi réaction, nous aurons donc

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{2} = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L et } [\text{Zn}^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{Le graphe nous donne : } [\text{Zn}^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = 260 \text{ s}$$

5

Si  $n_0$  est le nombre de moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  à la date  $t=0$  et  $\alpha$  le coefficient de dissociation à la date  $t$ , le tableau ci-dessous nous donne le nombre de moles de chacune des espèces à la date  $t$ .



Le nombre de moles à la date 0 est  $n_0$ , la pression à la date 0 est  $P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$

Le nombre de moles à la date t est égal à  $n = n_0 - \alpha n_0 + 2\alpha n_0 + \frac{\alpha n_0}{2}$

la pression totale à la date t est :  $P = (n_0 - \alpha n_0 + 2\alpha n_0 + \frac{\alpha n_0}{2}) \frac{RT}{V}$

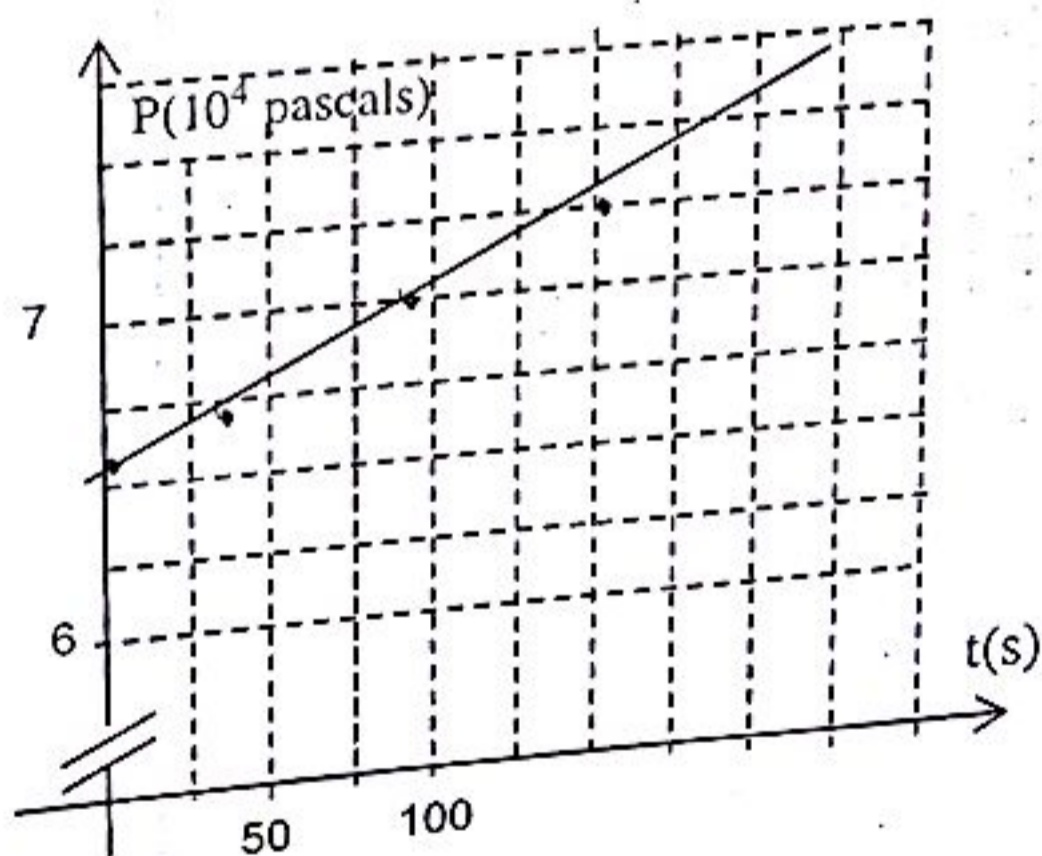
La pression partielle de  $\text{NO}_2$  est  $P_{\text{NO}_2} = 2\alpha n_0 \frac{RT}{V}$

En transformant P, on obtient

$$P = \frac{3}{4} P_{\text{NO}_2} + P_0 = 0,75 n_{\text{NO}_2} \frac{RT}{V} + P_0 \quad (1)$$

Ce qui donne  $P_{\text{NO}_2} = \frac{4}{3} (P_0 + P)$ .

3-)



La courbe obtenue est une droite : la pression totale est une fonction linéaire du temps de la forme  $P = at + b$  (2)  
 b est l'ordonnée à l'origine, b représente la pression initiale  $P_0 = 6,60 \cdot 10^4 \text{ Pa}$   
 a est le coefficient directeur de la droite.

$$\text{Nous avons } P_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2} \frac{RT}{V} \Leftrightarrow n_{\text{NO}_2} = \frac{V}{RT} P_{\text{NO}_2}$$

La vitesse de formation de  $\text{NO}_2$  s'écrit donc :

$$\frac{d(n_{NO_2})}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{V}{RT} P_{NO_2} \right) = \frac{V}{RT} \frac{d}{dt} (P_{NO_2}) = \frac{V}{RT} \frac{d}{dt} \left[ \frac{4}{3} (P_0 + P) \right] = \frac{4V}{3RT} \frac{dP}{dt}$$

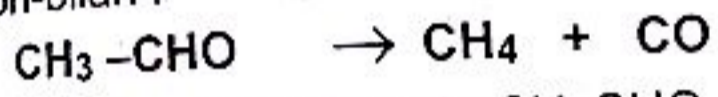
Nous vérifions que la vitesse de formation de NO<sub>2</sub> est constante : les grandeurs qui interviennent dans son expression sont toutes constantes.

Le graphe nous donne  $\frac{dP}{dt} = \frac{(7,13 - 6,60) 10^4}{120 - 0} = 4,417 \cdot 10^1 \text{ Pa/s.}$

La vitesse de formation de NO<sub>2</sub> a pour valeur numérique

$$\frac{d(n_{NO_2})}{dt} = \frac{4 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \cdot 4,417 \cdot 10^1}{3,8,314 \cdot 10^3} = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s.}$$

6  
1-) Equation-bilan :



Si n est le nombre de moles de CH<sub>3</sub>CHO restant à une date t, le nombre de moles d'éthanal disparu à cette date est n<sub>0</sub> - n.

L'équation-bilan montre que le nombre de moles de CH<sub>3</sub>CHO disparu est égal au nombre de moles de CH<sub>4</sub> formé et aussi au nombre de moles de CO formé.

Le tableau ci-dessous nous donne la composition du milieu réactionnel à une date t

	$CH_3 - CHO$	$\rightarrow$	$CH_4$	$+$	$CO$
t=0	n <sub>0</sub> mol				
t>0	n mol		n <sub>0</sub> - n mol		n <sub>0</sub> - n mol

Le nombre total de moles à la date t est donc n<sub>T</sub> = 2n<sub>0</sub> - n

Si P<sub>0</sub> est la pression initial et P la pression à la date t, nous aurons

$$P_0 V = n_0 RT$$

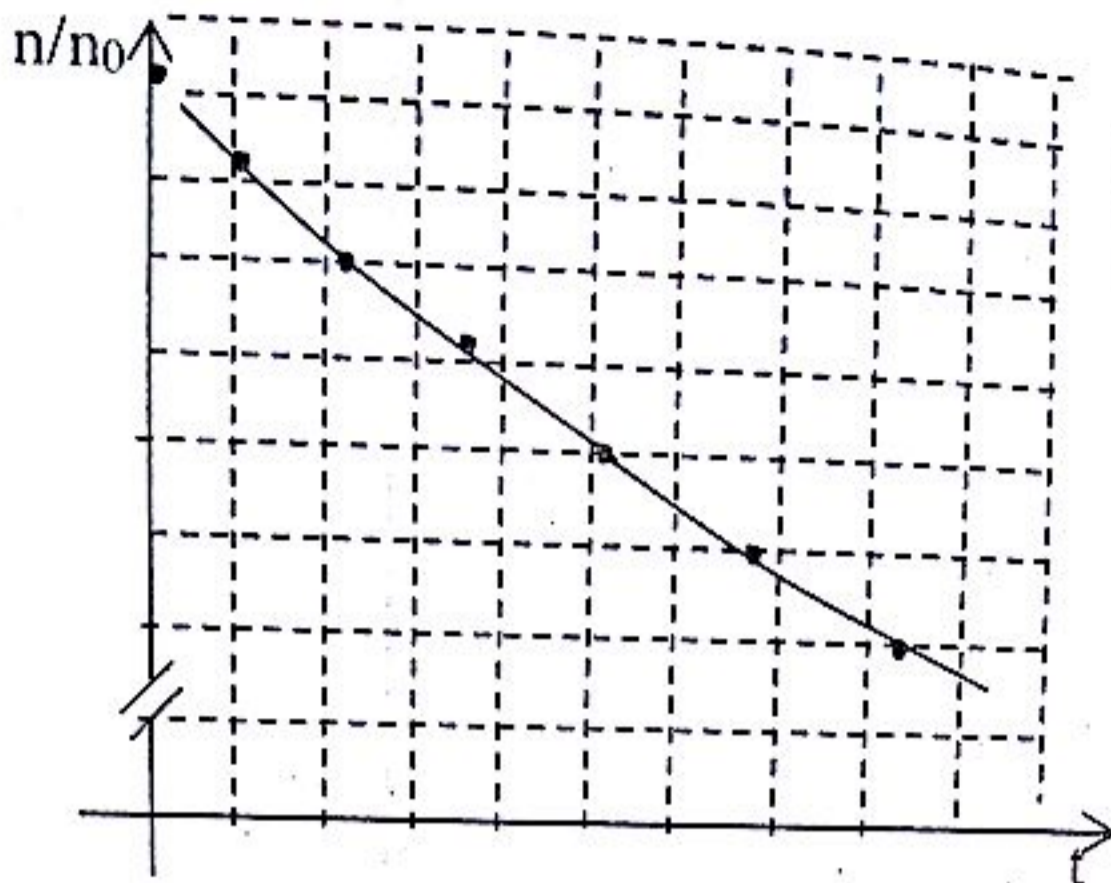
$$P V = (2n_0 - n) RT$$

Le rapport membre à membre donne :  $\frac{P}{P_0} = \frac{2n_0 - n}{n_0} = 2 - \frac{n}{n_0} \Rightarrow y = \frac{n}{n_0} = 2 - \frac{P}{P_0}$

Ce qui nous permet d'avoir le tableau de valeurs ci-dessous :

t(min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	34
$y = \frac{n}{n_0}$	1	0,95	0,90	0,87	0,80	0,75	0,70

2-)



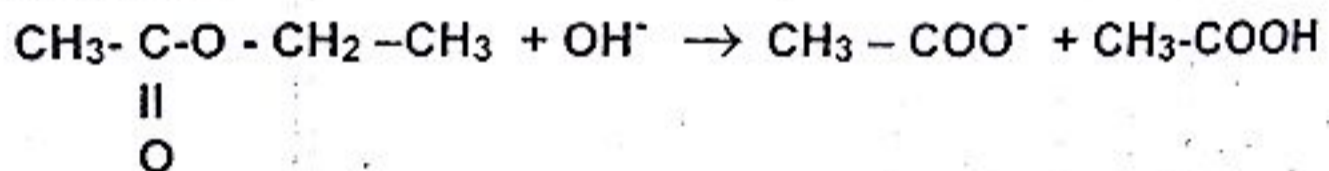
Echelle  
1 div  $\leftrightarrow$  4 min  
1 div  $\leftrightarrow$  0,05

3-) Lorsque le quart de l'éthanal disparaît, on a  $n = \frac{3}{4}n_0 \Rightarrow \frac{n}{n_0} = \frac{3}{4} = 0,75$

La courbe donne  $\frac{n}{n_0} = 0,75 \Rightarrow t = 26,5$  min.

7

1-) Equation-bilan :



2-) La solution d'acide chlorhydrique permet de doser les ions  $\text{OH}^-$  restants suivant l'équation-bilan  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

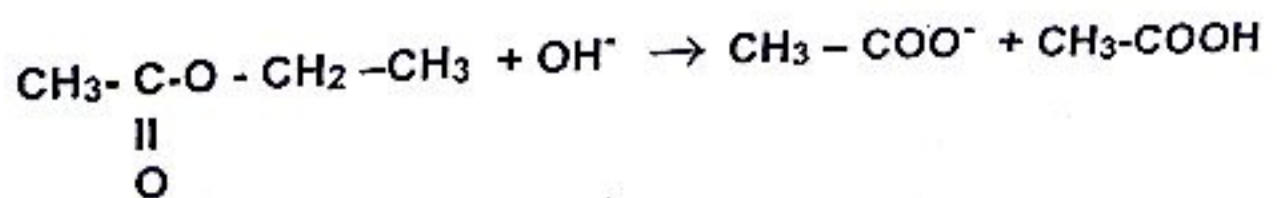
A l'équivalence acido-basique, on a  $n_a = n_b$

$$C_a V_a = C_b V_b = n_{\text{OH}^-} \quad \text{avec } V_a = V \text{ et } V_b = 10 \text{ mL}$$

Posons  $n_1 =$  nombre de moles d'ester à la date 0 = nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  à la date 0.

Le nombre de moles d'alcool formé à une date  $t$  est égal au nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  disparu c'est-à-dire à  $n_1 - C_b V_b$

Le tableau ci-dessous donne à une date  $t > 0$  la composition du mélange réactionnel.



$t = 0$                      $n_1$  mol                     $n_1$  mol                    X mol                    X mol

$t > 0$                      $n = n_1 - X$  mol                     $n = n_1 - X$  mol                    X mol

La concentration molaire de l'alcool à la date  $t$  est

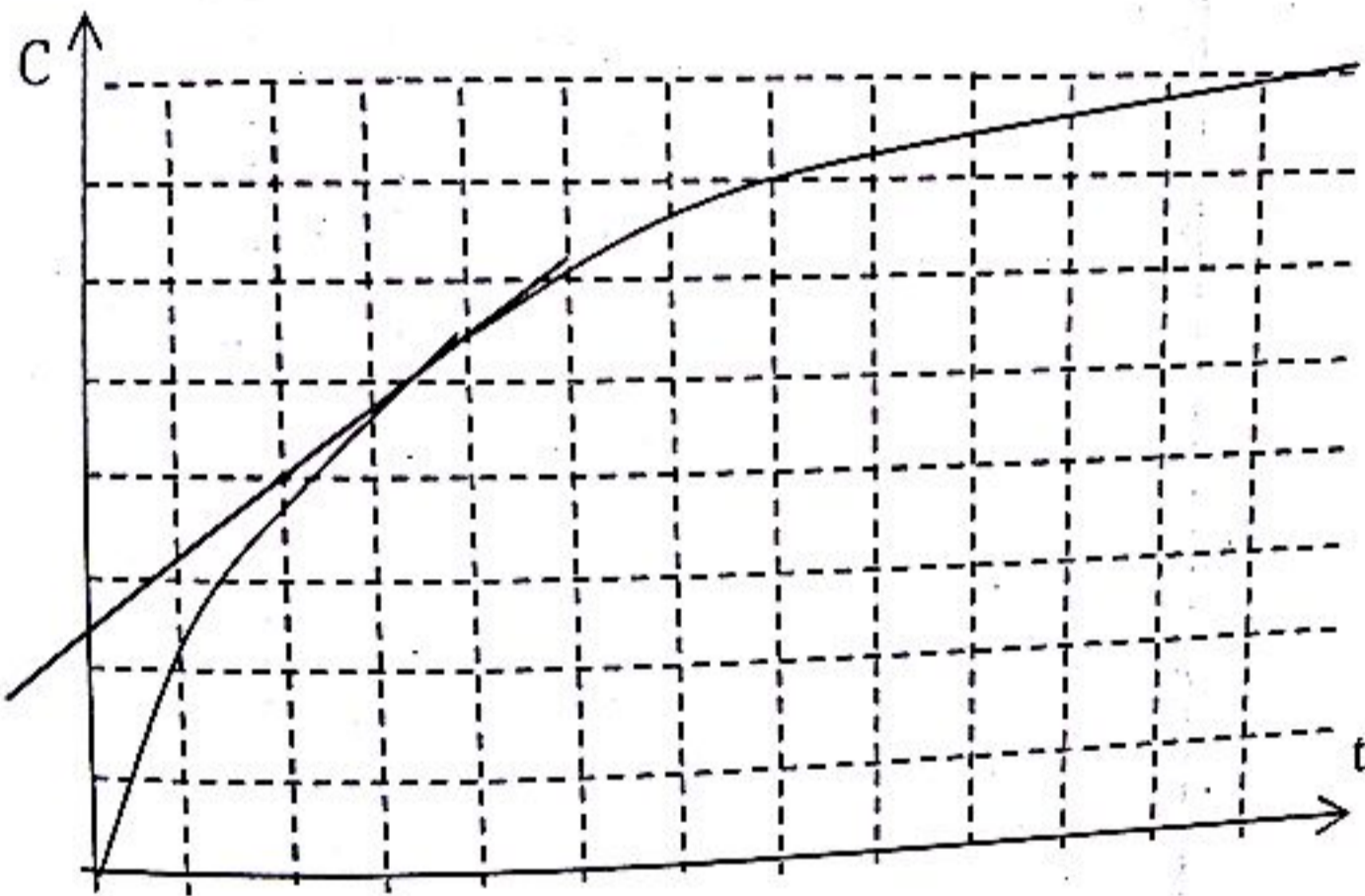
$$C = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = \frac{X}{V_b} = \frac{n - n_b}{V_b} = \frac{C_b V_b - C_a V}{V_b} = C_b - \frac{C_a V}{V_b}$$

$$C = 0,05 - \frac{0,01V}{0,01} = 5 \cdot 10^{-2} - V$$

Le calcul nous permet d'obtenir le tableau de valeurs ci-dessous :

t (min)	0	4	8	15	24	37	53	82	145
C (10 <sup>-3</sup> mol/L)	0	5,9	12	16,3	22,1	27,1	31,5	36,4	41,1

Ce qui donne le graphe  $C = f(t)$  ci-dessous



Echelle : 1 div  $\leftrightarrow$  10 min ; 1 div  $\leftrightarrow$  5  $\cdot$  10<sup>-3</sup> mol/L

La courbe est une fonction croissante du temps.

Elle croît plus rapidement au début qu'à la fin

3-) La vitesse est maximale à la date  $t = 0$  car les concentrations des réactifs sont maximales à la date 0.

4-) La lecture sur le graphe nous donne  $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L à  $t = 33$  min.

La vitesse de réaction à cette date est donnée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t = 33$  min

$$v_{t=33 \text{ min}} = \left( \frac{dC}{dt} \right)_{t=33 \text{ min}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2}}{33 - 0} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L/min}$$

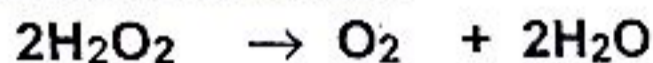
La vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 60 et 140 min est

$$V_m = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{(40,8 - 33)10^{-3}}{140 - 60} = 9,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/min.}$$

8

1-) Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction.

2-) Equation-bilan de la réaction :



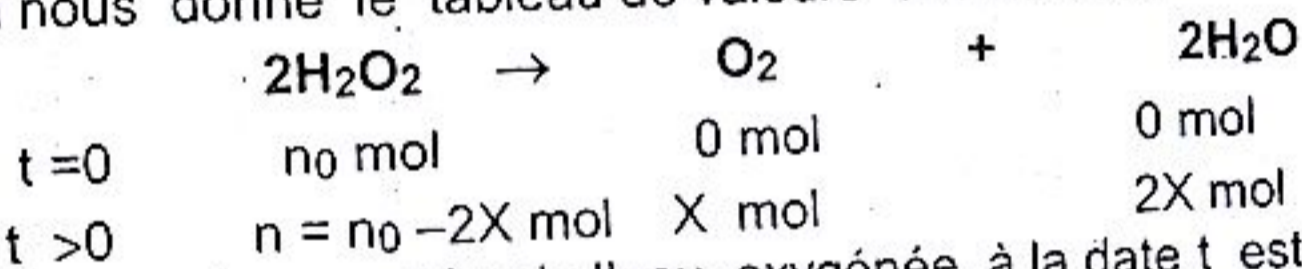
3-) Posons :

$X$  = nombre de moles de dioxygène dégagé à une date  $t$ : on a  $X = \frac{V}{V_m}$  avec

$V$  = volume de dioxygène dégagé et  $V_m$  = volume molaire dans les conditions expérimentales.

Le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparu à la date  $t$  est alors  $2X$ , le nombre de moles restant est  $n_0 - 2X$ .

Ce qui nous donne le tableau de valeurs ci-dessous :



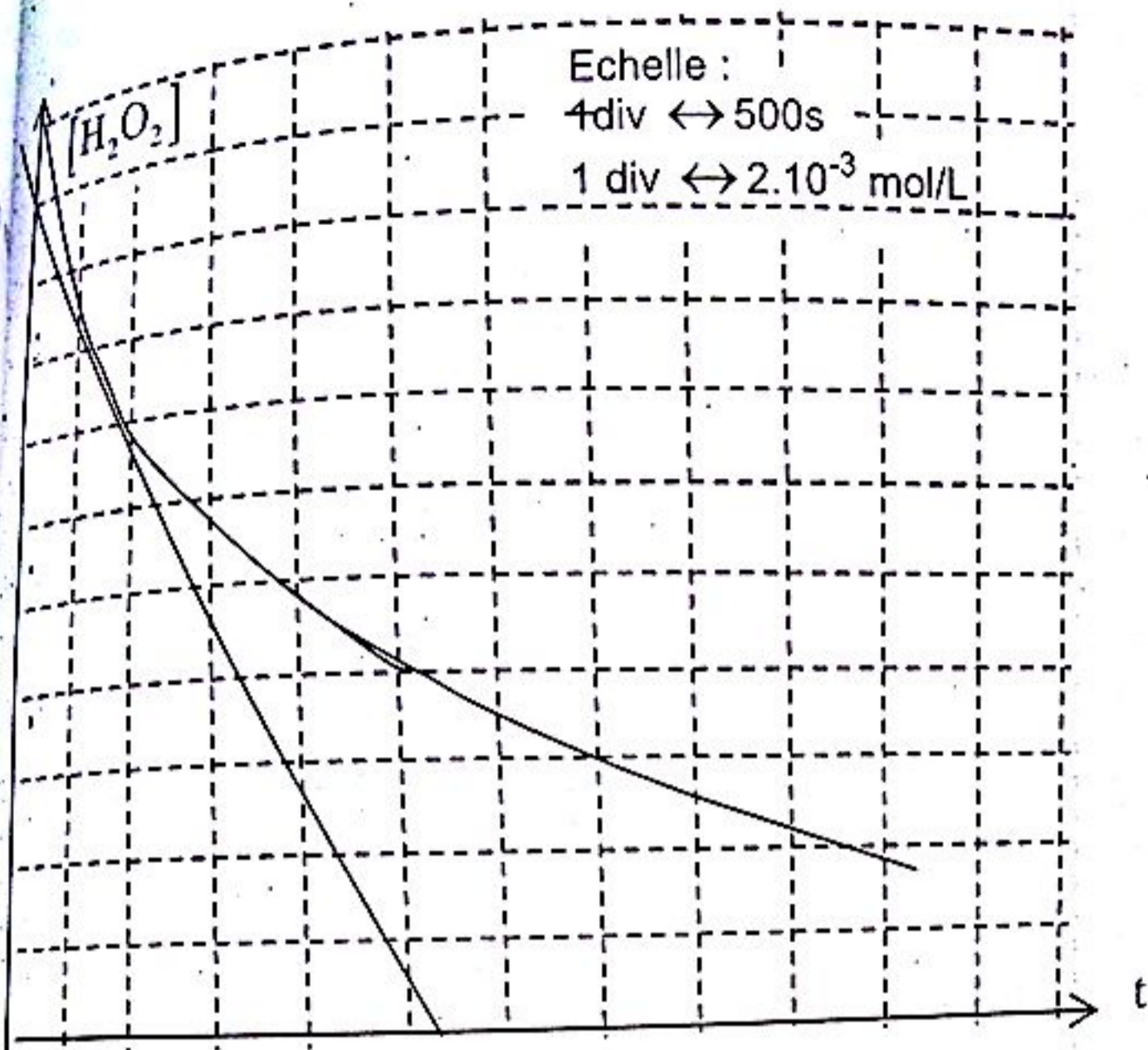
La concentration molaire de l'eau oxygénée à la date  $t$  est

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n}{V_s} = \frac{n_0 - 2X}{V_s} = \frac{n_0}{V_s} - \frac{2V}{V_s V_m}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{2V}{V_s V_m} = 0,02 - \frac{2V}{1 \times 25} = 0,02 - 0,08V$$

4-) Complétons le tableau de valeurs

$t(\text{s})$	0	300	600	900	1500	2100	3300	4500
$[\text{H}_2\text{O}_2](10^{-3} \text{ mol/L})$	20	17,6	15,6	13,6	10,8	8,1	5,5	3,8

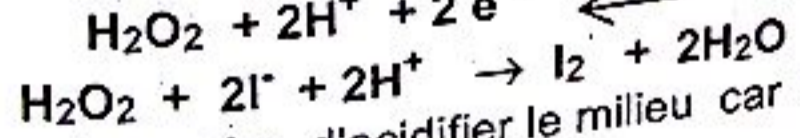
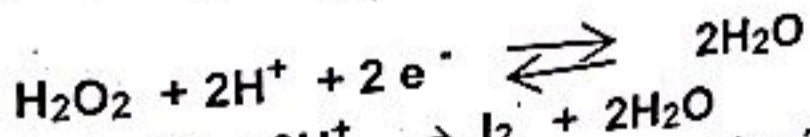
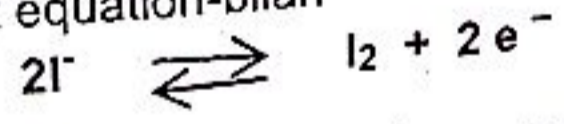


5-) La vitesse de disparition du peroxyde d'oxygène à la date  $t = 900s$  s'obtient en traçant la tangente à la courbe à la date 900 s.

$$v_{d(H_2O_2)} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{(19,8 - 13,6)10^{-3}}{900 - 0} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s}$$

9

1-) a) Demi-équations et équation-bilan



b-) Oui, il est nécessaire d'acidifier le milieu car la réaction se fait en présence d'ions  $H^+$  fournis par l'acide.

2-) Quantités de matières initiales

$$n_0(I^-) = 0,1 \times 10 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_0(H_2O_2) = 0,1 \times 2 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n_0(H_3O^+) = 2 \times 0,5 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Nous pouvons vérifier les inégalités

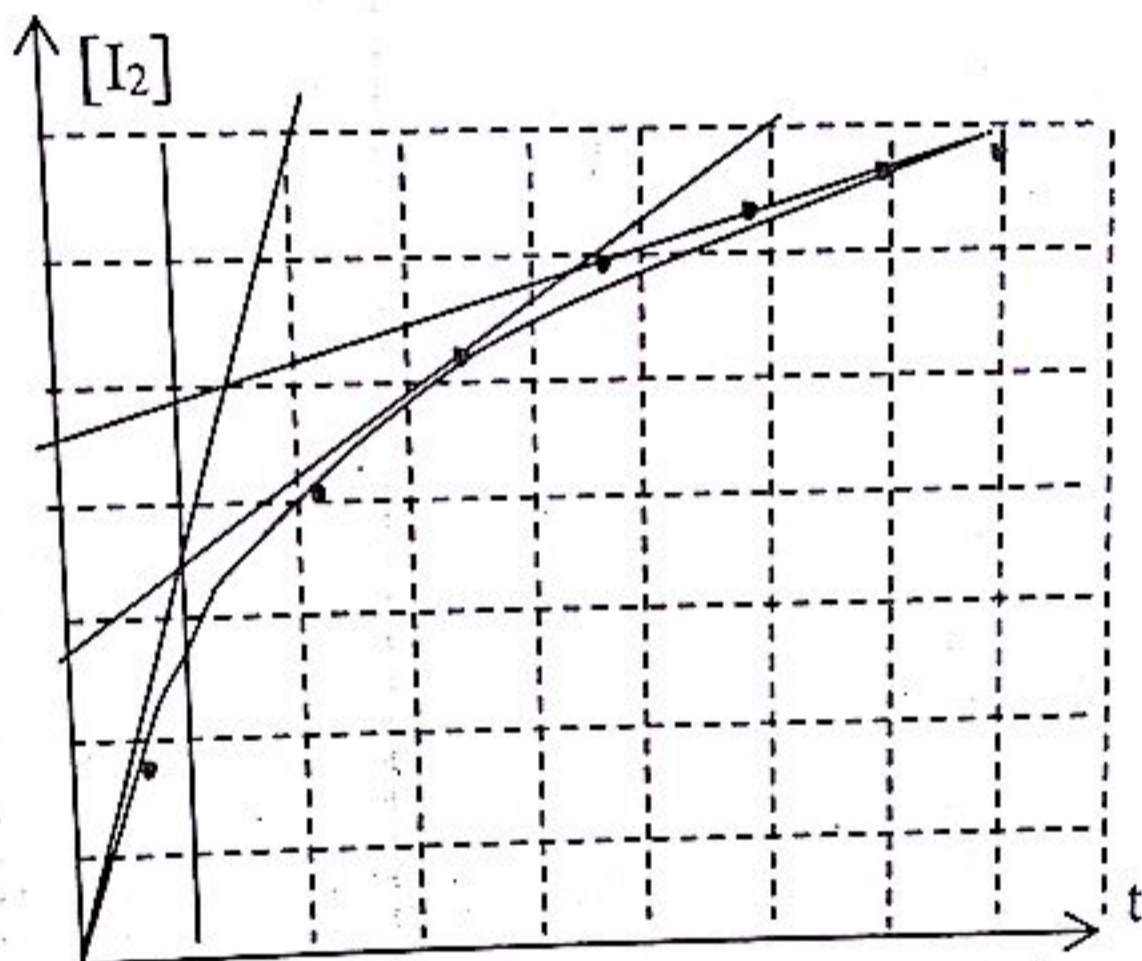
$$\frac{n_0(H_2O_2)}{1} < \frac{n_0(I^-)}{2} < \frac{n_0(H^+)}{2} \text{ :le peroxyde d'oxygène est donc le}$$

réactif limitant.

La concentration de diiode est maximale lorsque le réactif limitant est épuisé : le nombre de moles de diiode formé est alors égal au nombre initial de moles de peroxyde d'oxygène.

$$[I_2]_{\max} = \frac{n_{\text{final}}(I_2)}{V_{\text{total}}} = \frac{n_0(H_2O_2)}{V_{\text{total}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 10^{-3}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

3-) Les vitesses instantanées sont obtenues en traçant les tangentes à la courbe aux différentes dates.



Echelle :  
1 division pour  
200s :

1 division  
pour  $10^{-3}$

Nous obtenons les valeurs qui suivent :

$$V_0(I_2) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_0 = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{200} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$

$$V_{150s}(I_2) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_0 = \frac{2 \cdot 10^{-3} - 0,75 \cdot 10^{-3}}{150} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s}$$

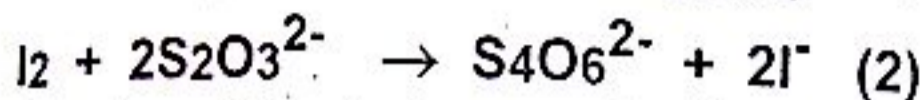
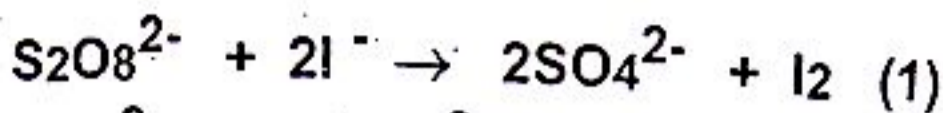
$$V_{600s}(I_2) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_0 = \frac{4,8 \cdot 10^{-3} - 2,4 \cdot 10^{-3}}{600} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s}$$

$$V_{1400s}(I_2) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_0 = \frac{6,7 \cdot 10^{-3} - 5,25 \cdot 10^{-3}}{1400} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/s.}$$

La vitesse de formation du diiode diminue au cours du temps. Ce qui se justifie par le fait que les concentrations des réactifs diminuent au cours du temps.

1-) On peut bloquer la réaction en y ajoutant de l'eau glacée : on diminue ainsi les concentrations molaires des réactifs et on fait baisser la température du milieu réactionnel. On joue ainsi sur deux facteurs cinétiques.  
Lorsque le dosage du diiode prend fin, il y a décoloration de la solution. (la solution initialement bleue devient incolore).

3-) a-)



D'après la réaction (2) de dosage du diiode par le thiosulfate, on a

$$\frac{n(\text{I}_2)}{1} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C_3 V_3}{2} = \frac{6 \cdot 10^{-3} V_3}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} V_3$$

$$n(\text{I}_2) = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot V_3$$

b-) Dans le volume de 2mL prélevé et dosé, le nombre de moles de diiode est  $n(\text{I}_2)$ .

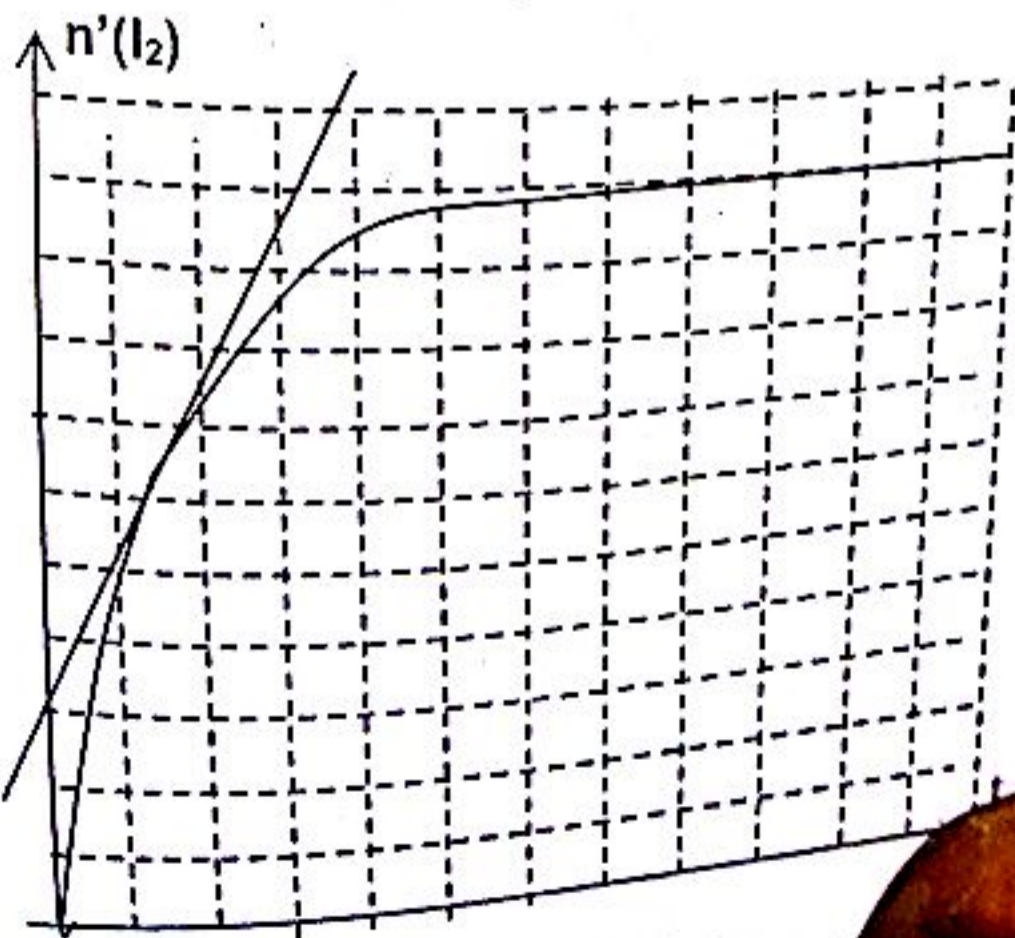
Dans le volume total  $V_T = V_1 + V_2$ , le nombre de mole de diiode est

$$n'(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2) \times (V_1 + V_2)}{V} = \frac{C_3 V_3 (V_1 + V_2)}{2 \cdot V}$$

c-) Avec l'expression précédente, nous pouvons compléter le tableau de valeurs

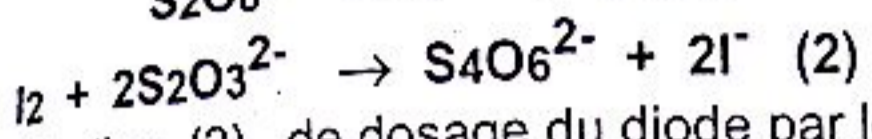
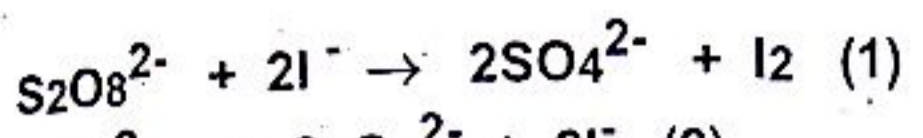
t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V <sub>3</sub> (mL)		8	12	14	15,2	15,6	16	16	16
n'(I <sub>2</sub> ) (10 <sup>-4</sup> mol/L)	0	0	7,5	8,75	9,5	9,75	10	10	10

d-) graphe



Echelle  
1 division ↔ 5 min  
1 division ↔ 10<sup>-4</sup> mol/L

1-) On peut bloquer la réaction en y ajoutant de l'eau glacée : on diminue ainsi les concentrations molaires des réactifs et on fait baisser la température du milieu réactionnel. On joue ainsi sur deux facteurs cinétiques.  
 Lorsque le dosage du diiode prend fin, il y a décoloration de la solution. (la solution initialement bleue devient incolore).



D'après la réaction (2) de dosage du diiode par le thiosulfate, on a

$$\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_3 V_3}{2} = \frac{6 \cdot 10^{-3} V_3}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} V_3$$

$$n(I_2) = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot V_3$$

b-) Dans le volume de 2mL prélevé et dosé, le nombre de moles de diiode est  $n(I_2)$ .

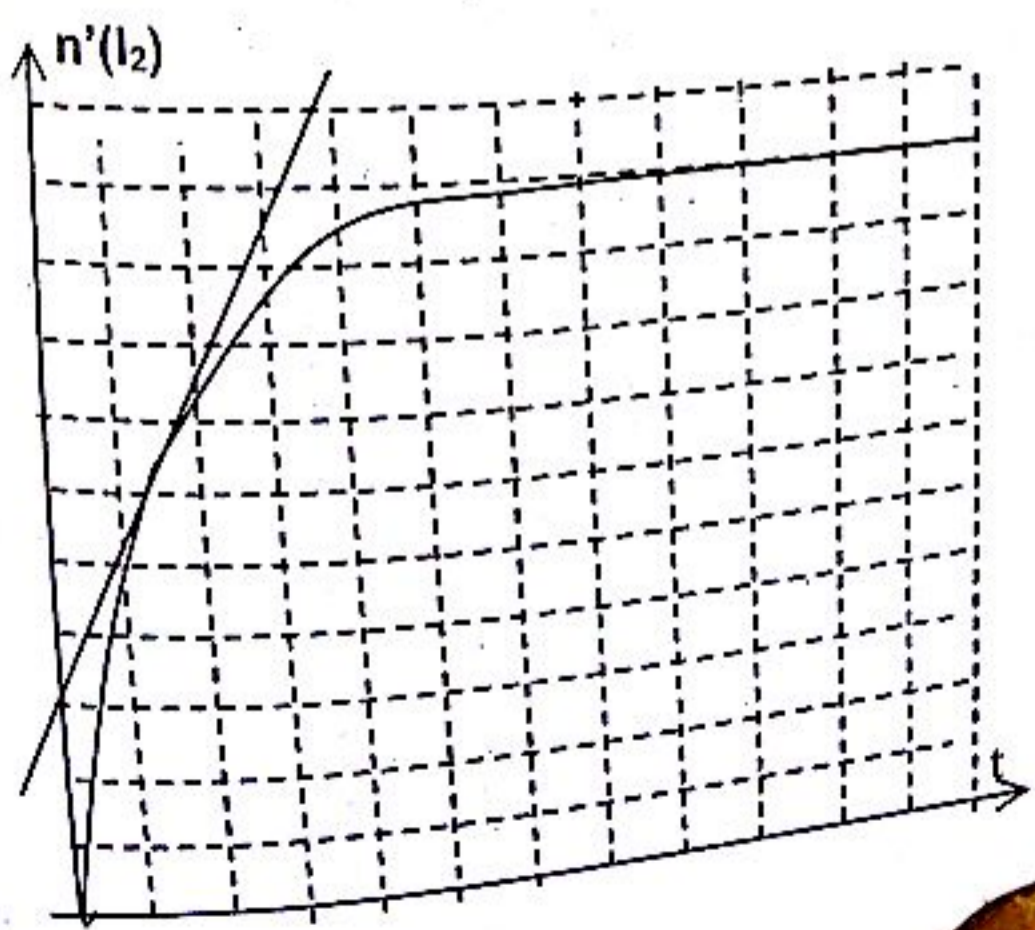
Dans le volume total  $V_T = V_1 + V_2$ , le nombre de mole de diiode est

$$n'(I_2) = \frac{n(I_2) \times (V_1 + V_2)}{V} = \frac{C_3 V_3 (V_1 + V_2)}{2 \cdot V}$$

c-) Avec l'expression précédente, nous pouvons compléter le tableau de valeurs

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
V3(mL)		8	12	14	15,2	15,6	16	16	16
n'(I <sub>2</sub> ) (10 <sup>-4</sup> mol/L)	0	0	7,5	8,75	9,5	9,75	10	10	10

d-) graphe



Echelle  
 1 division ↔ 5 min  
 1 division ↔ 10<sup>-4</sup> mol/L

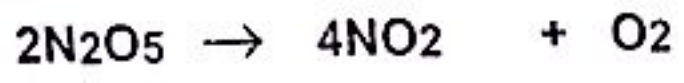
4-) La vitesse de formation du diiode à la date  $t = 8$  min s'obtient en traçant la tangente à la courbe à la date  $t = 8$  min.

$$v(I_2)_{8\text{min}} = \left( \frac{dn'(I_2)}{dt} \right)_{8\text{min}} = \frac{(6,7 - 3,3)10^{-4}}{(8 - 0)60} = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s.}$$

La vitesse de formation du diiode diminue au cours du temps et s'annule à  $t = 30$  min (fin de réaction). La vitesse décroît parce que les concentrations des réactifs décroissent.

### 11

1-) L'équation-bilan s'écrit



Si nous posons :

$n_0$  = nombre initial de moles de  $N_2O_5$  ;

$n$  = nombre de moles de  $N_2O_5$  restant à une date  $t$  ;

Le tableau ci-dessous nous donne la constitution du milieu réactionnel aux dates 0 et  $t$

	$2N_2O_5$	$\rightarrow$	$4NO_2$	$+$	$O_2$
$t = 0$	$n_0 \text{ mol}$		$0 \text{ mol}$		$0 \text{ mol}$
$t > 0$	$n_0 - n \text{ mol}$		$2n \text{ mol}$		$n/2 \text{ mol}$

Le nombre total de moles de gaz à la date  $t$  est  $n_T = n_0 + \frac{3n}{2}$ .

2-) La pression initiale  $P_0$  et la pression totale  $P_T$  à une date s'expriment par

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} ; P_T = \left( n_0 + \frac{3n}{2} \right) \frac{RT}{V} = n_0 \left( 1 + \frac{3n}{2n_0} \right) \frac{RT}{V}$$

Le rapport membre à membre donne  $\frac{P_T}{P_0} = 1 + \frac{3n}{2n_0} \Leftrightarrow n = \frac{2n_0}{3} \left( \frac{P_T}{P_0} - 1 \right)$

Pour compléter le tableau, déterminons la pression partielle de  $NO_2$  :

$$[NO_2] = \frac{2n}{V} = \frac{4n_0}{3V} \left( \frac{P_T}{P_0} - 1 \right)$$

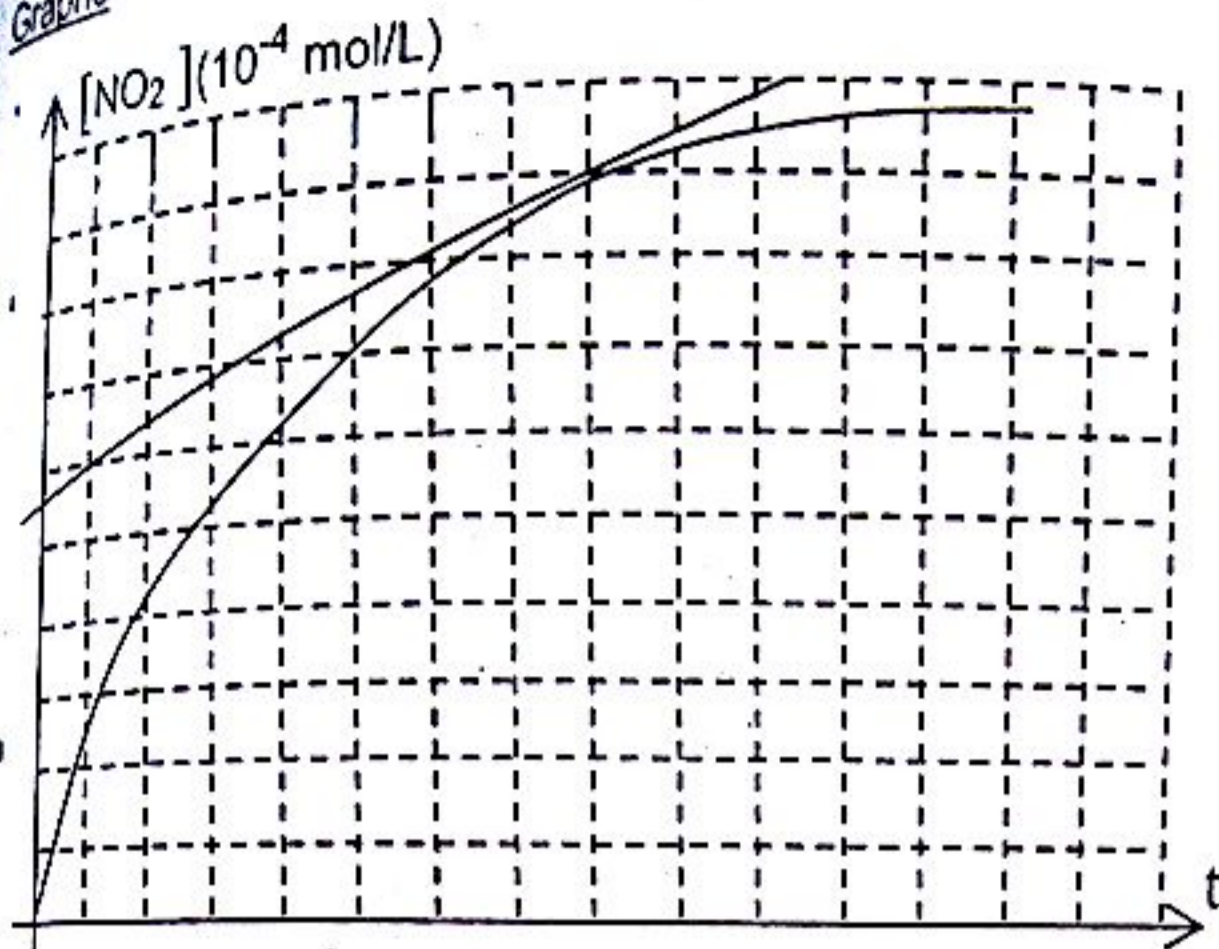
or  $\frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT} = \frac{0,732 \cdot 10^5}{8,314 \times 300} = 29,348 \text{ mol.m}^{-3} \approx 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce qui donne  $[NO_2] = \frac{4}{3} \times 2,93 \cdot 10^{-2} \left( \frac{P_T}{P_0} - 1 \right) = 3,91 \cdot 10^{-2} \left( \frac{P_T}{P_0} - 1 \right)$

Le tableau de valeurs donne

t(s)	0	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
[NO <sub>2</sub> ] (10 <sup>-4</sup> mol/L)	0	7,5	12,8	18,2	26,7	34,7	40,1	43,8	47,0	48,1	49,7

Graph



Echelle

1 division pour 20 s

1 division pour  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L

3-) L'équation-bilan montre qu'il se forme 4 moles de  $\text{NO}_2$  lorsqu'il disparaît deux moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  : la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$  est donc le double de la vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  :  $V(\text{NO}_2) = 2V(\text{N}_2\text{O}_5)$

Graphiquement la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$  à la date 150 s est

$$V(\text{NO}_2)_{150s} = \frac{(43,8 - 28,2)10^{-4}}{150 - 0} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L /s}$$

$$V(\text{N}_2\text{O}_5)_{150s} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L /s.}$$

Au temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ , on a  $[\text{N}_2\text{O}_5]_{1/2} = \frac{n_0}{2} = \frac{2,93 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,465 \cdot 10^{-2}$

$$\Rightarrow [\text{NO}_2]_{1/2} = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (1)$$

$$\text{Comme } [\text{NO}_2] = 3,91 \cdot 10^{-2} \left( \frac{P_T}{P_0} - 1 \right) \quad (2)$$

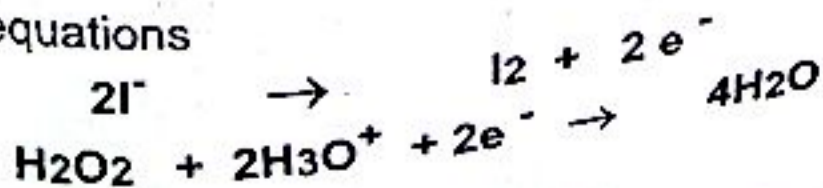
Les relations (1) et (2) donnent  $\frac{P_T}{P_0} - 1 = \frac{[\text{NO}_2]_{1/2}}{3,91 \cdot 10^{-2}} = \frac{2,93 \cdot 10^{-2}}{3,91 \cdot 10^{-2}} = 0,749$

La pression totale au temps de demi-réaction est

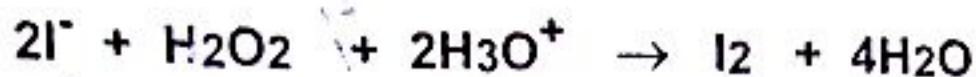
$$P_{T(1/2)} = (1 + 0,749)P_0 = 1,28 \text{ bar}$$

12

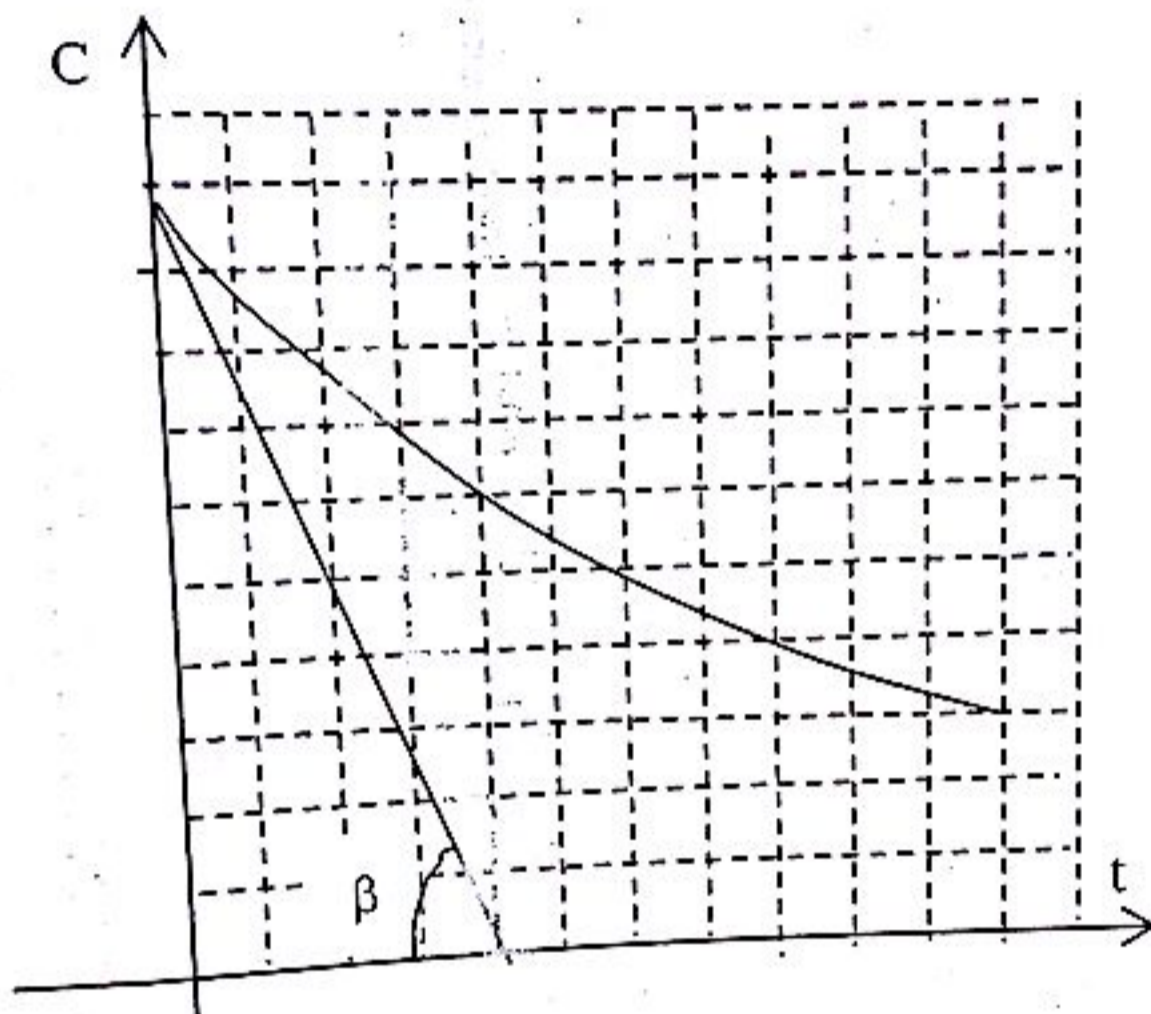
1-) Demi-équations



Equation - bilan

2-) A partir du tableau des valeurs, traçons la courbe  $C = f(t)$ .

t(s)	0	45	150	228	295	393	515
C (mmol/l)	10	9	7	6	5	4	3



3-) Traçons la tangente à la courbe à la date 0 ; elle fait avec l'axe des abscisses un angle  $\beta$ .  
La vitesse de disparition de l'eau oxygénée à la date 0 est donnée par  $\tan\beta$

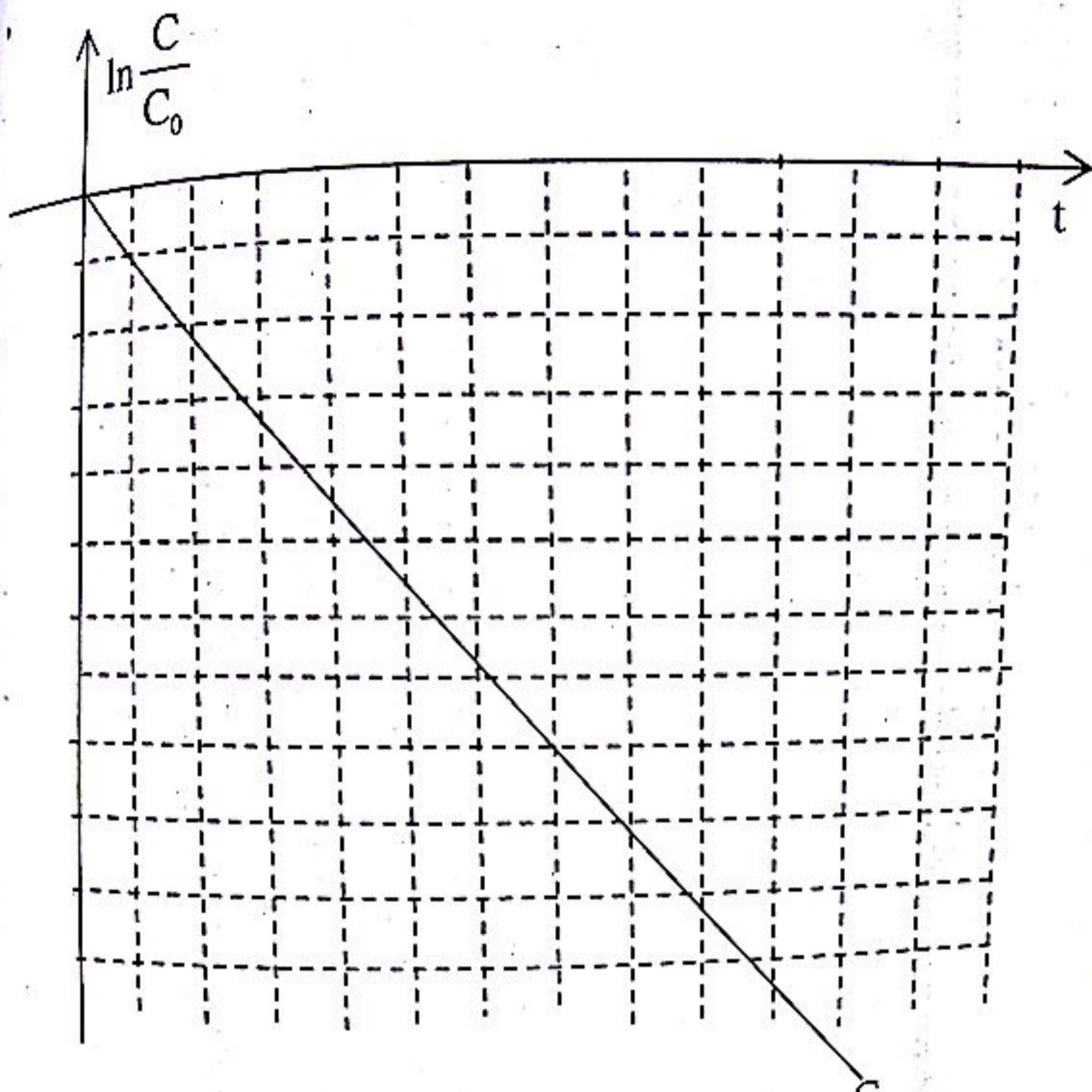
$$v_{t=0} = \tan \beta = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{410} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}$$

4-)

t(s)	0	45	150	228	295	393	515
C (mmol/L)	10	9	7	6	5	4	3
$\frac{C}{C_0}$	1	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
$\ln \frac{C}{C_0}$	0	-0,1	-0,36	-0,51	-0,69	-0,91	-1,2

$$4-) \frac{C}{C_0} = e^{-\frac{t}{\tau}} \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -\frac{1}{\tau} t$$

La relation ci-dessous montre que  $\ln \frac{C}{C_0}$  est une fonction linéaire du temps



ECHELLE 1 div  $\leftrightarrow$  50 s ; 1 div  $\leftrightarrow$  0,1 unité  $\ln \frac{C}{C_0}$

Le coefficient directeur de la droite est égal à  $-\frac{1}{\tau}$ .

Nous avons donc :  $-\frac{1}{\tau} = \frac{\Delta \ln \frac{C}{C_0}}{\Delta t} = -2,23 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = 447 \text{ s}$

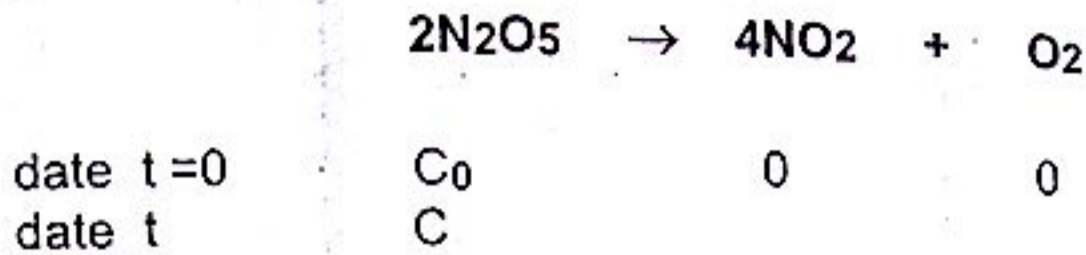
La vitesse de disparition de l'eau oxygénée est donnée par la dérivée de la concentration molaire de l'eau oxygénée.

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

A la date  $t=0$ , nous aurons  $v_{t=0} = \frac{C_0}{\tau} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/s}$

# 13

L'équation de la réaction s'écrit



Nous avons  $V = -\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \Rightarrow \frac{dC}{C} = -k \cdot t$

En intégrant par rapport au temps  $t$ , on tire

$$\ln C = -k \cdot t + B$$

$$C = A \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{A et B sont des constantes.}$$

Ecrivons que la concentration molaire est égale à  $C_0$  à la date  $t=0$ :

$$t=0; C = C_0 \Rightarrow A = C_0$$

$$\text{Ce qui donne } C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Ecrivons que  $C$  est égal  $= 2,4 \cdot 10^{-2}$  pour  $t = 4000$

$$2,4 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-4000k) \Rightarrow k = 5,58 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

2-) Au temps de demi-réaction la valeur de la concentration molaire de  $\text{N}_2\text{O}_5$  devient égale à la moitié de sa valeur initiale :

$$C = \frac{C_0}{2} \text{ pour } t = t_{1/2} \Rightarrow \frac{C_0}{2} = C_0 \exp(-k t_{1/2})$$

$$\ln(1/2) = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\text{Le calcul donne } t_{1/2} = 1242 \text{ s} = 20 \text{ min } 42 \text{ s.}$$

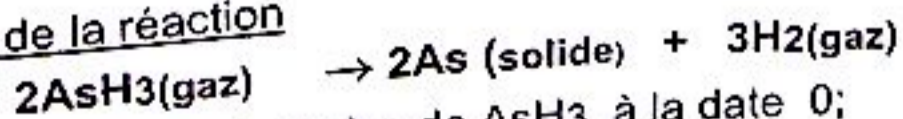
$$3-) C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

La vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  est  $v = -\frac{dC}{dt} = k C_0 \exp(-kt)$

A la date  $t=0$  cette vitesse est égale  $v_0 = -\frac{dC}{dt} = k C_0 = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/s}$

# 14

1-) Equation-bilan de la réaction



2-) a) Posons  $n_0 =$  nombre de moles de  $\text{AsH}_3$  à la date 0;

$X =$  nombre de moles de  $\text{AsH}_3$  dissocié à la date  $t$ .

L'équation-bilan montre que le nombre de moles de dihydrogène formé à la

date  $t$  est égal à  $\frac{3X}{2}$ .

Le tableau ci-dessous nous donne  
 - la composition du milieu réactionnel à la date 0 et à la date t ;  
 - les pressions partielles des gaz ;  
 - la pression totale .

	AsH <sub>3</sub>	As	H <sub>2</sub>	nombre total de moles
Date 0	n <sub>0</sub>	0	0	n <sub>0</sub>
Date t	n <sub>0</sub> - X	X		n <sub>0</sub> + $\frac{3X}{2}$
Pressions	$P_{AsH_3} = (n_0 - X) \frac{RT}{V}$	-	$P_{H_2} = \frac{3X}{2} \frac{RT}{V}$	$P = (n_0 + X) \frac{RT}{V}$

Ces expressions nous permettent d'avoir les relations qui suivent :

$$\frac{P_{H_2}}{P} = \frac{\frac{3X}{2}}{n_0 + \frac{X}{2}} \Rightarrow P_{H_2} = P \left( \frac{3X}{2n_0 + X} \right)$$

$$\frac{P_{AsH_3}}{P} = \frac{n_0 - X}{n_0 + \frac{X}{2}} \Rightarrow P_{AsH_3} = P \left( \frac{n_0 - X}{n_0 + \frac{X}{2}} \right)$$

b-) Nous avons  $P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$

Exprimons le rapport  $\frac{P}{P_0}$  :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_0 + \frac{X}{2}}{n_0} = 1 + \frac{X}{2n_0} \Rightarrow \frac{X}{n_0} = 2 \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)$$

Reprenons l'expression de la pression partielle de H<sub>2</sub> et remplaçons

$\frac{X}{n_0}$  par  $2 \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)$ , nous obtenons

$$P_{H_2} = P \left( \frac{3X}{2n_0 + X} \right) = P \left( \frac{\frac{3X}{n_0}}{2 + \frac{X}{n_0}} \right) = P \cdot \frac{3 \times 2 \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)}{2 + 2 \left( \frac{P}{P_0} - 1 \right)} = 3(P - P_0)$$

Reprenons l'expression de la pression partielle de  $\text{AsH}_3$  et remplaçons

$\frac{X}{n_0}$  par  $2\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$ , nous obtenons

$$\frac{P_{\text{AsH}_3}}{P} = \frac{n_0 - X}{n_0 + \frac{X}{2}} \Rightarrow P_{\text{AsH}_3} = P \left( \frac{n_0 - X}{n_0 + \frac{X}{2}} \right) = P \left( \frac{1 - \frac{X}{n_0}}{1 + \frac{X}{2n_0}} \right)$$

$$P_{\text{AsH}_3} = P \left( \frac{1 - 2\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)}{1 + \frac{1}{2} \times 2\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} \right) = P \left( 3 - \frac{2P}{P_0} \right) \times \frac{P_0}{P} = 3P_0 - 2P$$

Applications numériques :

$$P_{\text{AsH}_3} = 3 \times 748,8 - 2 \times 878,5 = 489,4 \text{ mm de mercure.}$$

$$P_{\text{H}_2} = 3(878,5 - 748,8) = 389,1 \text{ mm de mercure.}$$

3-a) Ecrivons que la vitesse de disparition de  $\text{AsH}_3$  est à tout instant proportionnelle au nombre de moles de  $\text{AsH}_3$  non dissocié :

$$-\frac{d(n_0 - X)}{dt} = k(n_0 - X) \Rightarrow \frac{d(n_0 - X)}{n_0 - X} = -k \cdot dt$$

En intégrant, nous tirons  $\ln(n_0 - X) = -kt + A$  ; A étant une constante.

Nous pouvons déterminer la valeur de la constante A à partir des conditions initiales :

$$t = 0 \Rightarrow A = \ln(n_0)$$

$$X = 0$$

Nous obtenons

$$\ln\left(\frac{n_0 - X}{n_0}\right) = -k \cdot t \Rightarrow X = n_0(1 - e^{-kt}).$$

Expression de la pression totale

Nous avons établi la relation  $\frac{X}{n_0} = 2\left(\frac{P}{P_0} - 1\right) \Leftrightarrow X = 2n_0\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$

En comparant les deux expressions ci-dessus de X, nous tirons

$$X = n_0(1 - e^{-kt}) = 2n_0\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$$

Ce qui donne finalement  $P = \frac{P_0(3 - e^{-kt})}{2}$

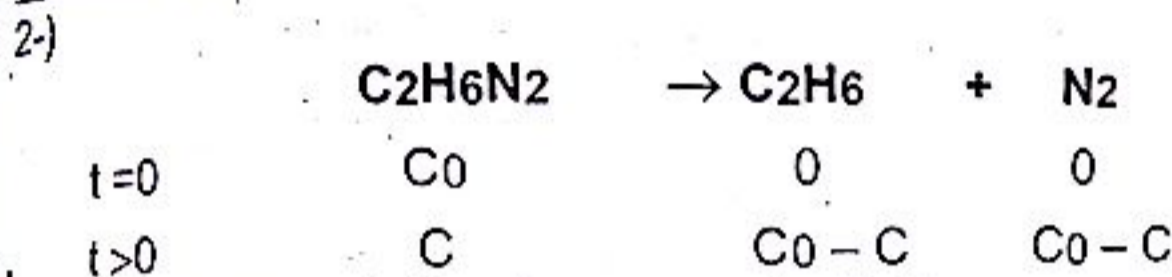
c) A  $t = 600s = 10 \text{ min}$  :  $P = \frac{P_0 (3 - e^{-1,51 \cdot 10^{-3} \times 10})}{2} = 754,4 \text{ mm de mercure}$

15

1-) La pression initiale est  $P_0$  telle que  $P_0 = \frac{n_0 RT}{V}$

avec  $n_0 = \frac{2,9}{58} = 0,05 \text{ mol}$  ;  $R = 8,32 \text{ SI}$  ;  $T = 610 \text{ K}$  ;  $V = 0,005 \text{ m}^3$

Application numérique :  $P_0 = 4,975 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .



La pression totale à la date t peut s'écrire :

$$P = (C + C_0 - C + C_0 - C)RT = (2C_0 - C)RT$$

Le rapport  $\frac{P}{P_0}$  donne

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2C_0 - C}{C_0} = 2 - \frac{C}{C_0} \Rightarrow P = P_0 \left( 2 - \frac{C}{C_0} \right)$$

3-)a) Nous avons

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Leftrightarrow \frac{dC}{C} = -k \cdot dt$$

En intégrant, nous obtenons  $C = C_0 e^{-kt}$  (1)

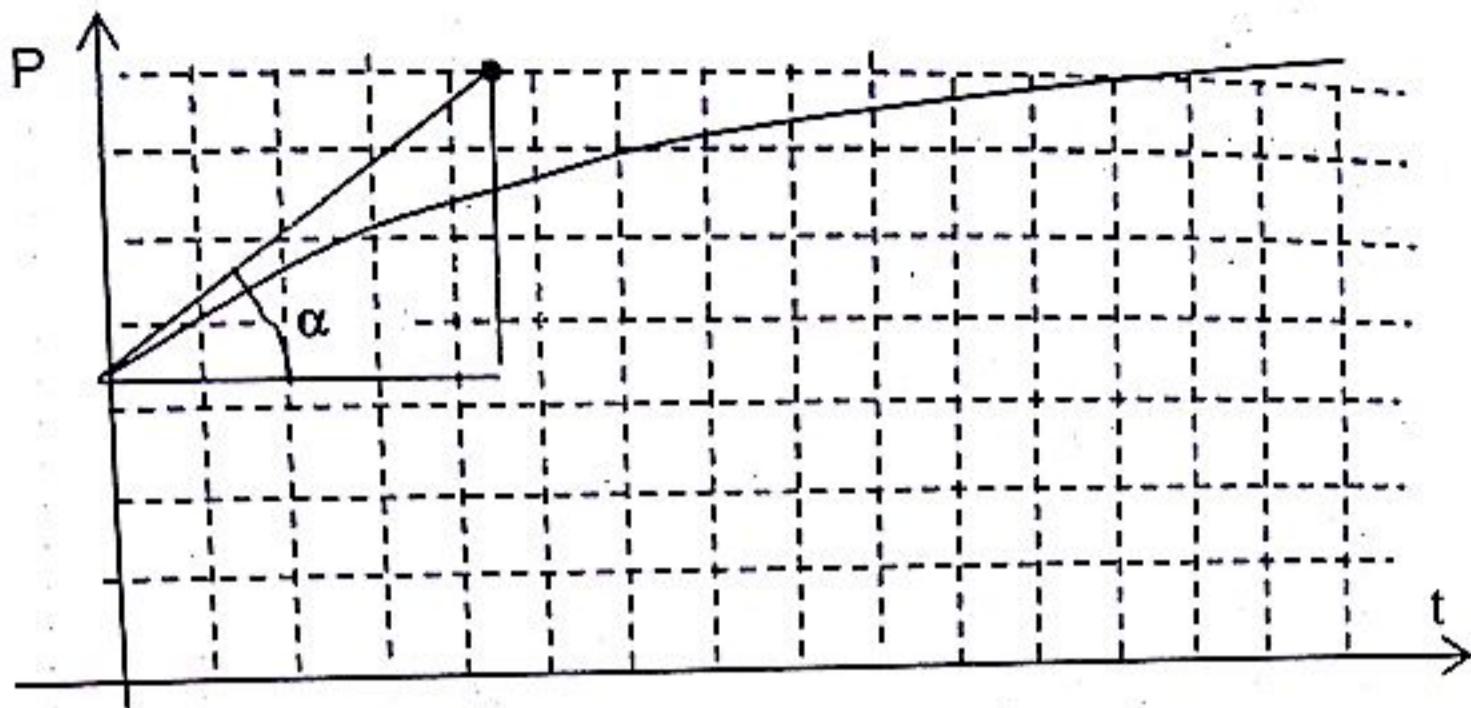
La relation (1) nous donne  $C = C_0 \left( 2 - \frac{P}{P_0} \right)$  (2)

En combinant les relations (1) et (2), on tire  $P = P_0 (2 - e^{-kt})$

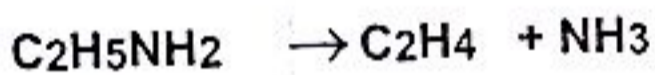
b-) Ecrivons que pour  $t = 69 \text{ s}$ , on a  $\frac{P}{P_0} = 1,5$ , nous tirons après calculs

$$k = \frac{\ln 2}{69} = 43 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

16

1-) Graphe  $P = f(t)$ 

Echelle : 1 division pour 2 min ; 1 division pour  $2 \cdot 10^{-2}$  bar



L'équation-bilan montre que la disparition d'une mole de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  conduit à la formation d'une mole de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et d'une mole de  $\text{NH}_3$

Si  $n_0$  est le nombre initial de moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  et  $n$  le nombre de moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  non décomposé à la date  $t$  le tableau ci-dessous nous donne la composition du milieu réactionnel à la date 0 et à une date  $t$

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_3$	Nombre total de moles
$t = 0$	$n_0$ mol	0 mol	0 mol	$n_0$
$t$	$n$	$n_0 - n$	$n_0 - n$	$2n_0 - n$

Posons

$P_0$  = pression qui règne dans le milieu réactionnel à la date 0 ;

$P$  = pression qui règne dans le milieu réactionnel à la date  $t$  ;

$V$  = volume du milieu réactionnel.

Nous avons alors

$$P_0 V = n_0 R T$$

$$P V = (2n_0 - n) R T$$

Le rapport membre à membre donne

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2n_0 - n}{n_0}$$

En transformant cette relation, nous tirons  $n = n_0 \left( 2 - \frac{P}{P_0} \right)$

$$\Leftrightarrow \frac{n}{n_0} = \frac{2P_0 - P}{P_0} \quad (1)$$

Ecrivons que la vitesse de disparition de  $C_2H_5NH_2$  est proportionnelle à tout instant à la concentration molaire de  $C_2H_5NH_2$

$$\frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = k \cdot \frac{n}{V} \quad ; k \text{ est une constante.}$$

$$-\frac{1}{V} \times \frac{dn}{dt} = k \times \frac{n}{V} \quad \rightarrow \frac{dn}{n} = -k \cdot dt$$

En intégrant, nous tirons  $\ln(n) = -k \cdot t + B$  ;  $B$  étant une constante.

Ecrivons qu'à  $t = 0$ , nous avons  $n = n_0 \Rightarrow B = \ln(n_0)$ .

$$\text{Le résultat de l'intégration donne } \ln(n) = -kt + \ln(n_0) \Rightarrow \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -kt \quad (2)$$

En remplaçant le rapport  $\frac{n}{n_0}$  par son expression tirée de la relation (1), nous

$$\text{obtenons finalement : } \ln\left(\frac{2P_0 - P}{P_0}\right) = -k \cdot t.$$

$$3-) \text{ Nous avons } \tan \alpha = \frac{dP}{dt} = \frac{10^{-2}(14,2 - 7,2)}{9 - 0} = 0,77 \cdot 10^{-2} \text{ bar/min}$$

Cherchons la relation qui lie  $P$  et  $t$ .

$$\ln\left(\frac{2P_0 - P}{P_0}\right) = -k \cdot t \Leftrightarrow \frac{2P_0 - P}{P_0} = e^{-k \cdot t}$$

En transformant cette relation, nous tirons  $P = P_0(2 - e^{-k \cdot t})$

$$\text{Dérivons } P \text{ par rapport au temps : } \frac{dP}{dt} = k \cdot P_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

La dérivée de  $P$  par rapport au temps à la date 0 est représentée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $P(t)$  à la date 0.

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0} = \tan \alpha \Rightarrow (kP_0 e^{-kt})_{t=0} = \tan \alpha \Leftrightarrow kP_0 = \tan \alpha$$

Nous tirons finalement  $k = \frac{\tan \alpha}{P_0} = \frac{0,77 \cdot 10^{-2}}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 0,107 \text{ min}^{-1}$

## 17

1-) La pression initiale est  $P_0$  telle que

$$P_0 = n_0 \frac{RT}{V} = 1,25 \cdot 10^{-2} \times \frac{8,31273}{10 \cdot 10^{-3}} = 13,2 \cdot 10^3 \text{ Pa.}$$

2-) L'équation-bilan s'écrit  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$

A la date 0, le nombre de moles de  $\text{N}_2\text{O}$  introduit est  $n_0 = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

A la fin de la réaction  $\text{N}_2\text{O}$  a disparu et il s'est formé  $n_0$  moles de  $\text{N}_2$  et

$\frac{n_0}{2}$  moles de  $\text{O}_2$  : le nombre total de moles de gaz est alors  $\frac{3n_0}{2}$ .

La pression finale est  $P_f = \frac{3n_0}{2} \frac{RT}{V} = \frac{3}{2} P_0 = 19,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

Au temps de demi-réaction :

- le nombre de moles de  $\text{N}_2\text{O}$  restant est  $\frac{n_0}{2}$ ,
- le nombre de moles de  $\text{N}_2$  formé est  $\frac{n_0}{2}$ ,
- le nombre de moles de  $\text{O}_2$  formé est  $\frac{n_0}{4}$ .

Le nombre total de moles est alors égal à  $\frac{5n_0}{4}$ .

La pression qui régné dans l'enceinte est  $P = \frac{5n_0}{4} \frac{RT}{V} = 1,25 P_0 = 16,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ .

Au temps de demi-réaction, la pression totale est égale à  $16,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , la lecture sur le graphe nous donne le temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = 50 \text{ min}$

4-) Le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date 0 est

$$\frac{dP}{dt} = \tan \alpha = \frac{(18 - 13,2) \cdot 10^3}{50 - 0} = 96 \text{ Pa/min.}$$

Posons  $n$  = nombre de moles de  $\text{N}_2\text{O}$  restant à une date  $t$  quelconque, on aura à cette date :

- nombre de moles de  $\text{N}_2$  formé =  $n_0 - n$  ;

- nombre de moles de  $\text{O}_2$  formé =  $\frac{n_0 - n}{2}$  ;

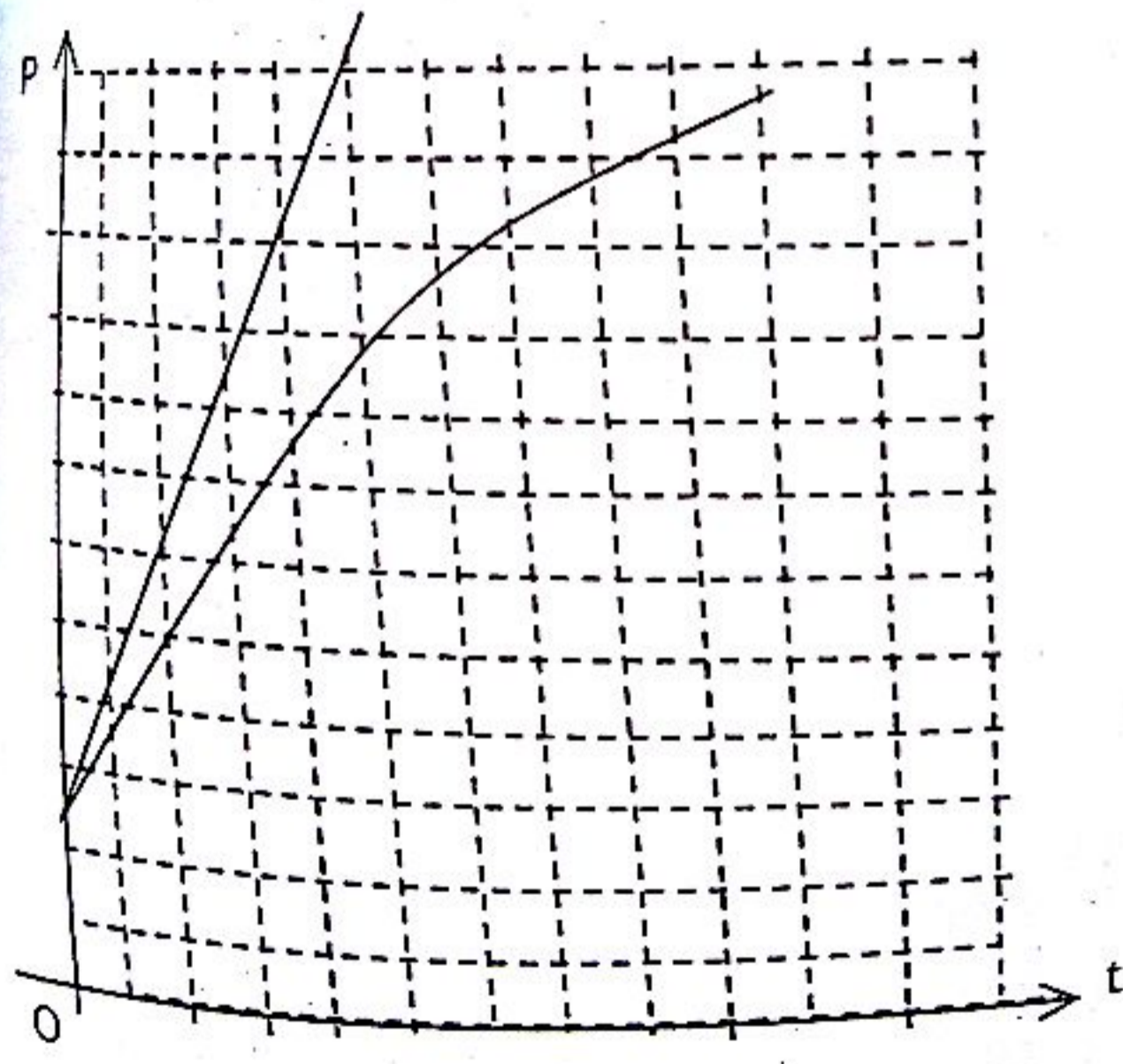
Le nombre total de moles est  $n_{total}$   
 La pression totale est alors  $P = 0,5(3n_0 - n) \frac{RT}{V}$

Divisons par rapport à  $t$  la pression totale :

$$\frac{dP}{dt} = -0,5 \frac{RT}{V} \left( -\frac{dn}{dt} \right) \Rightarrow -\frac{dn}{dt} = \frac{2V}{RT} \times \frac{dP}{dt}$$

La vitesse de disparition de  $N_2O$  à la date 0 est donc égale à

$$\left( -\frac{dn}{dt} \right)_{t=0} = \frac{2V}{RT} \times \left( \frac{dP}{dt} \right)_{t=0} = \frac{2 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 1273} \times 96 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/min}$$



Echelle  
 1 div  $\leftrightarrow$  10 min  
 1 div  $\leftrightarrow$   $0,5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$   
 Le point O a pour  
 coordonnées :  
 0 min ;  $12 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

## CHAPITRE 5

# FACTEURS CINÉTIQUES

- Lors d'une réaction chimique, les vitesses de formation des produits et les vitesses de disparition des réactifs peuvent dépendre d'un grand nombre de facteurs.

Citons entre autres :

- la nature des réactifs ;
- la température du milieu réactionnel ;
- les concentrations des réactifs ;
- les catalyseurs ou les inhibiteurs ;
- l'éclairement ;
- l'état des surfaces.

- En général, les vitesses de formation des réactifs et de formation des produits d'une réaction décroissent quand les concentrations des réactifs décroissent.
- D'une manière générale, la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.
- Un catalyseur est un corps qui par sa présence accroît la vitesse d'une réaction naturelle sans modifier la nature des substances produites par la réaction.  
L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

Un catalyseur est sélectif : quand plusieurs réactions sont en concurrence, il est possible de trouver un catalyseur qui n'accélère qu'une seule de ces réactions.

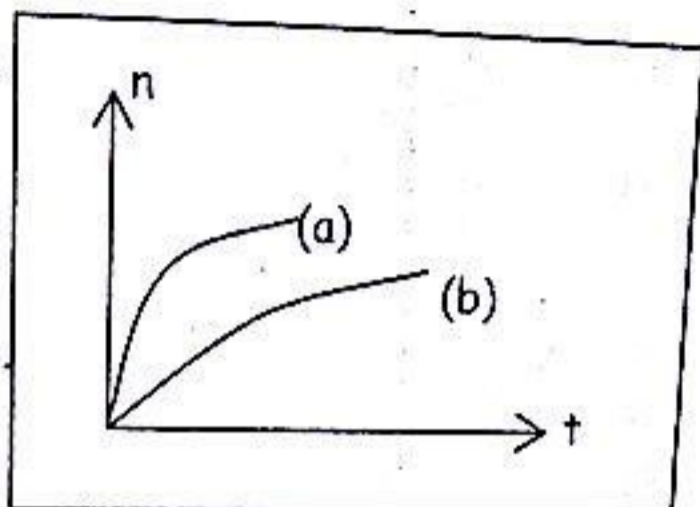
Lors d'une catalyse, la réaction globale est remplacée par plusieurs réactions relativement rapides faisant apparaître des espèces intermédiaires qui sont consommées à leur tour. Ces espèces intermédiaires ne figurent pas dans l'équation-bilan.

# Avez-vous appris votre cours ?



a-) On mélange à la date  $t = 0$  : 2 moles d'acide éthanoïque et 2 moles d'éthanol. Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante  $\theta_1$ . On trace la courbe donnant le nombre de moles d'ester  $n$  formées en fonction du temps  $t$ .

On refait une deuxième expérience mais en maintenant la température constante égale à  $\theta_2$ . On trace de nouveau la courbe  $n = f(t)$ .



- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

- Identifier les deux courbes.

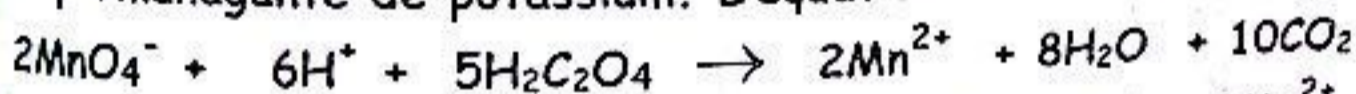
- Le nombre de mole d'ester à

l'équilibre lors de la première expérience est 1,33 moles.

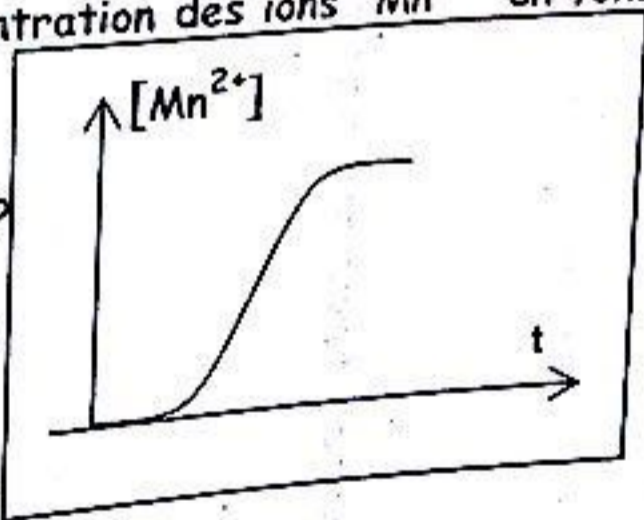
Le nombre de moles d'ester formées à l'équilibre lors de la deuxième expérience est-il égal, supérieur ou inférieur à 1,33 mole?

- Dans les deux cas la vitesse de formation de l'ester décroît au cours du temps. Comment l'expliquez-vous ?

b-) On fait réagir une solution d'acide oxalique sur une solution acidifiée de permanganate de potassium. L'équation-bilan s'écrit



On trace la courbe donnant la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en fonction du temps.



- Qu'appelle-t-on catalyseur ?

- Quand dit-on qu'il y a autocatalyse ?

- La vitesse de formation des ions manganèse croît puis décroît au cours du temps. Comment l'expliquez-vous ?

c-) VRAI OU FAUX ?

- La vitesse de disparition d'un réactif est toujours négative.

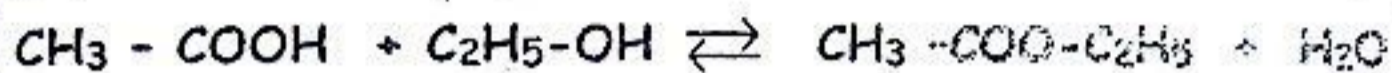
- Le catalyseur n'intervient pas dans les réactions chimiques qui se produisent.

- L'abaissement de température permet de ralentir une réaction

# REponses



a-)



La courbe (b) correspond à la première expérience: la température  $\theta_1$  étant plus faible que la température  $\theta_2$ , la courbe (b) croît plus lentement que la courbe (a).

Le nombre de moles d'ester formé est dans les deux cas égal à 1,33 mole: la température ne modifie pas la limite d'une réaction réversible.

La vitesse de formation de l'ester décroît au cours du temps dans les deux cas parce que les concentrations des réactifs décroissent.

b-) Un catalyseur est une substance qui permet d'accélérer une réaction mais qui n'intervient pas dans l'équation-bilan.

Il y a autocatalyse lorsque l'un des produits de la réaction constitue un catalyseur pour cette réaction.

Deux facteurs cinétiques interviennent dans cette réaction: le

catalyseur ( $\text{Mn}^{2+}$ ) et les concentrations molaires des réactifs.

Au début, l'effet du catalyseur l'emporte sur l'effet des concentrations des réactifs: la vitesse de réaction augmente avec la formation des ions manganèse.

Au bout d'un certain temps, l'effet des concentrations molaires des réactifs l'emporte sur l'effet du catalyseur: la vitesse de réaction commence à diminuer.

c-)

-FAUX: une vitesse de réaction est toujours positive.

-FAUX: le catalyseur peut intervenir dans les réactions mais n'intervient pas dans l'équation-bilan.

-VRAI.

1 On prépare un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol, mélange avec lequel on remplit 11 tubes numérotés de 1 à 11. Ces tubes sont scellés. Chaque tube contient 10 mL du mélange.

Les tubes sont maintenus à une température constante de 100°C. Au bout d'un temps  $t$ , on ouvre un tube, on dose la quantité d'acide contenu dans le tube par une solution molaire d'hydroxyde de sodium. Pour cela, on refroidit le tube en le plongeant dans de la glace et on verse le contenu dans un bécher additionné de phénolphtaléine. La soude est placée dans une burette et on note le volume  $V$  de soude versée lorsque le virage se produit. On obtient les résultats suivants :

N° du tube	1	2	3	4	5	6
Date (heure)	0	4	8	16	24	40
V(mL)	87	66,4	51,3	45,2	42,6	37,4

N° du tube	7	8	9	10	11	
Date(heure)	60	80	120	150	200	220
V(mL)	34,8	33,0	31,3	29,6	29,6	29,6

- 1-) Calculer à la date 0, le nombre de moles d'acide et d'alcool contenus dans chaque tube.
- 2-) Quel est l'intérêt de refroidir les tubes avant de procéder aux dosages ? Peut-on craindre au moment du dosage une réaction parallèle entre l'ester et la soude ?
- 3-) Tracer la courbe qui donne le nombre de moles d'ester formé en fonction du temps.
- 4-) Evaluer la vitesse de réaction à la date 0 et à la date 16h.
- 5-) Expliquer pourquoi la vitesse de réaction décroît au cours du temps.
- 6-) Qu'obtiendrait-on en présence d'ions  $H_3O^+$  ? Comment serait-modifiée qualitativement la courbe précédente ? Tracer sur le même système d'axes l'allure de la courbe qu'on obtiendrait en présence d'ions  $H_3O^+$ .
- 7-) Comment pourrait-on rendre l'estérification totale ?
- 8-) On saponifie 50 g d'éthanoate d'éthyle par la chaux éteinte  $Ca(OH)_2$ .
  - a-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer la masse du résidu sec après distillation.
  - b-) Ce résidu est calciné. On obtient par condensation un liquide incolore d'odeur fortement étherée. Quel est ce liquide ?

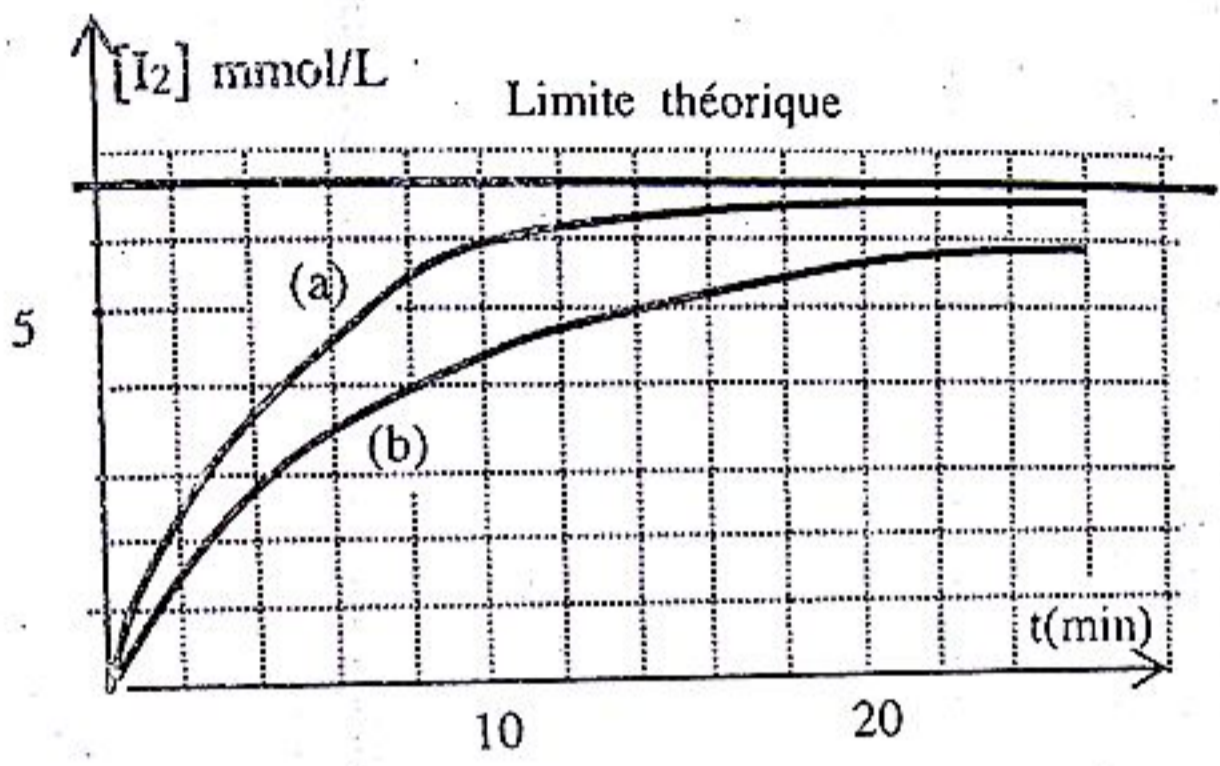
2

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène)  $H_2O_2$  et les ions iodure  $I^-$  apportés par une solution d'iodure de potassium. Cette réaction est lente et totale, son équation-bilan est donnée ci-dessous :  $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$ .

On dispose des solutions suivantes :

- iodure de potassium ; concentration : 0,10 mol/L ;
- eau oxygénée ; concentration : 0,10 mol/l ;
- acide sulfurique ; concentration : 1 mol/L.

**Principe des mesures** : le mélange des réactifs ayant été fait à la date  $t=0$ , on effectue à différentes dates, des prélèvements du milieu réactionnel et on dose le diiode formé. Les mesures ont permis de suivre l'évolution de la concentration du diiode formé en fonction du temps, et de tracer les deux courbes  $[I_2] = f(t)$  données ci-après, pour deux solutions différentes :



- solution (1) : mélange de 50 mL d'acide sulfurique + 90 mL d'iodure de potassium + 10 mL d'eau oxygénée; volume total: 150 mL
- solution (2) : mélange de 50 mL d'acide sulfurique + 50 mL d'iodure de potassium + 40 mL d'eau distillée + 10 mL d'eau oxygénée ; volume total: 150 mL.

**A-) ETUDE CINETIQUE**

- 1-) Définir la vitesse de formation du diiode à une date  $t$ . La calculer en mmol/L/min pour chacune des deux courbes (a) et (b) à la date 2,5 min.
- 2-) Quel facteur cinétique justifie la disposition relative des deux courbes ? En déduire la correspondance entre la solution (1) ou (2) et la courbe (a) ou (b).
- 3-) Peut-on à l'aide d'une seule courbe, mettre en évidence l'influence de ce facteur cinétique ?

Justifier la réponse.

**B-) ETUDE DU MILIEU REACTIONNEL**

- 1-) Calculer la quantité de matière ( en moles ) d'eau oxygénée introduite dans chacune des solutions .
- Même question pour les ions iodure et les ions  $H^+$ .
- 2-) En déduire que , dans chacun des cas , l'eau oxygénée est le réactif limitant de la réaction .
- 3-) Montrer que la concentration du diiode formé , lorsque la réaction est terminée, est en accord avec le résultat de la question précédente .
- 4-) Peut-on considérer que cette concentration limite est atteinte :
  - pour le mélange (1) ?
  - pour le mélange (2) ?

... d'expérience  
 ... d'un pré  
 ... qui traver  
 ... des mé  
 ... et d'e  
 ... sont  
 ... devient tra  
 ... regard  
 ... le bé  
 ... le volume d'u  
 ... le volume d'  
 ... sont  
 ...  
 ... Première  
 ... 30  
 ... 10  
 ... 20  
 ... 60  
 ... utilisés  
 ... volumes V  
 ... ément mé  
 ... est réalisé.  
 ... a-t-on a  
 ... ur comme  
 ... d'apparit  
 ... on dedu  
 ... on dedu  
 ... pourrai  
 ... espèces c  
 ... partienn  
 ... se class  
 ... II (ros  
 ... III (ve  
 ... d'hydr  
 ... lantrate  
 ... oxydant  
 ... réducte

3 La série d'expériences décrites ci-dessous a pour but d'étudier la cinétique d'apparition d'un précipité. Celui-ci est caractérisé par l'absorption d'un faisceau lumineux qui traverse une épaisseur constante du milieu réactionnel. On réalise des mélanges de solution de thiosulfate de sodium, d'acide chlorhydrique et d'eau.

Les mélanges sont faits dans des béchers identiques. Il se forme du soufre, le mélange devient trouble, et l'on mesure le temps  $t$  nécessaire pour qu'un observateur, regardant le bécher par-dessus, ne distingue plus un motif dessiné et placé sous le bécher.

$V_1$  est le volume d'une solution  $S_1$  de thiosulfate.

$V_2$  est le volume d'une solution  $S_2$  d'acide chlorhydrique.

$V_3$  est le volume d'eau ajoutée.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, qui donne le temps  $t$  en secondes.

	Première série de mesures			Deuxième série de mesures			
$V_1$ (mL)	30	40	50	20	20	20	20
$V_2$ (mL)	10	10	10	10	20	30	40
$V_3$ (mL)	20	10	0	30	20	10	0
$t$ (s)	60	45	33	88	76	70	65

Les solutions utilisées,  $S_1$  et  $S_2$ , sont les mêmes pour toutes les expériences.

Les trois volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ , des liquides amenés à réagir sont, à chaque fois, rapidement mélangés, et le temps  $t$  est mesuré à partir de l'instant où ce mélange est réalisé.

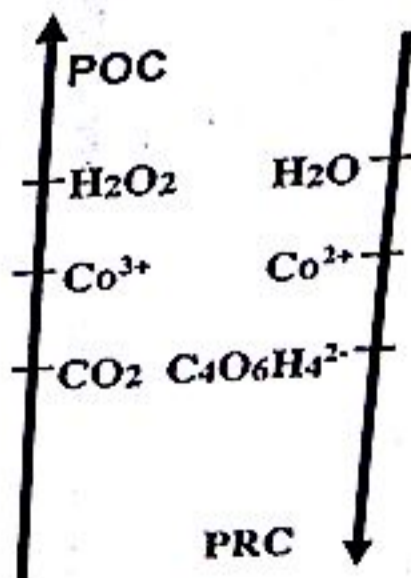
- 1-) Pourquoi a-t-on ajouté un volume  $V_3$  d'eau ?
- 2-) Expliquer comment la mesure du temps permet de comparer les vitesses moyennes d'apparition du soufre entre les instants 0 et  $t$ .
- 3-) Que peut-on déduire qualitativement de la première série d'expériences ?
- 4-) Que peut-on déduire qualitativement de la deuxième série d'expériences ?
- 5-) Comment pourrait-on augmenter la vitesse d'apparition du soufre ?

4

Données :

Les seules espèces chimiques intervenant dans l'exercice appartiennent aux trois couples (oxydant /réducteur) qui se classent ainsi :

- $\text{Co}^{2+}$  : ion cobalt II (rose en solution)
- $\text{Co}^{3+}$  : ion cobalt III (vert en solution)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  : peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée)
- $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$  : ion tartrate (incolore en solution).
- POC : pouvoir oxydant croissant.
- PRC : pouvoir réducteur croissant.



## Description d'une expérience :

- Dans un bécher, on met une solution contenant des ions tartrate, puis on ajoute de l'eau oxygénée. On n'observe rien de notable.
- On chauffe au voisinage de  $60^\circ$ . On n'observe toujours rien de notable.
- On ajoute une pincée de chlorure de cobalt II.

On observe successivement que :

- la solution prend une teinte rose ;
- la couleur devient rapidement verte et, simultanément, il se produit un dégagement gazeux abondant ;
- après quelques minutes, la coloration redevient rose et le dégagement gazeux cesse.

## Questions.

1-) En justifiant à partir des données, dire quelle affirmation paraît la mieux adaptée :

- a-) l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est impossible ;
- b-) l'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée est possible mais dans les conditions ordinaires la vitesse de réaction est quasiment nulle.

2-) a) Les changements de couleur (rose  $\rightarrow$  vert, puis vert  $\rightarrow$  rose) traduisent des transformations de l'élément cobalt. Lesquelles ?

b-) Quel est le gaz qui se dégage ?

3-) a) Quel est le catalyseur de cette réaction ?

b-) En justifiant à partir des observations, dire :

- si le catalyseur intervient dans les processus réactionnels ;
- si le catalyseur intervient dans le bilan de la réaction.

c-) Les observations montrent que la réaction lente (oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée) a été remplacée par deux réactions rapides.

Quelles sont ces deux réactions ?

(Aucune équation n'est demandée).

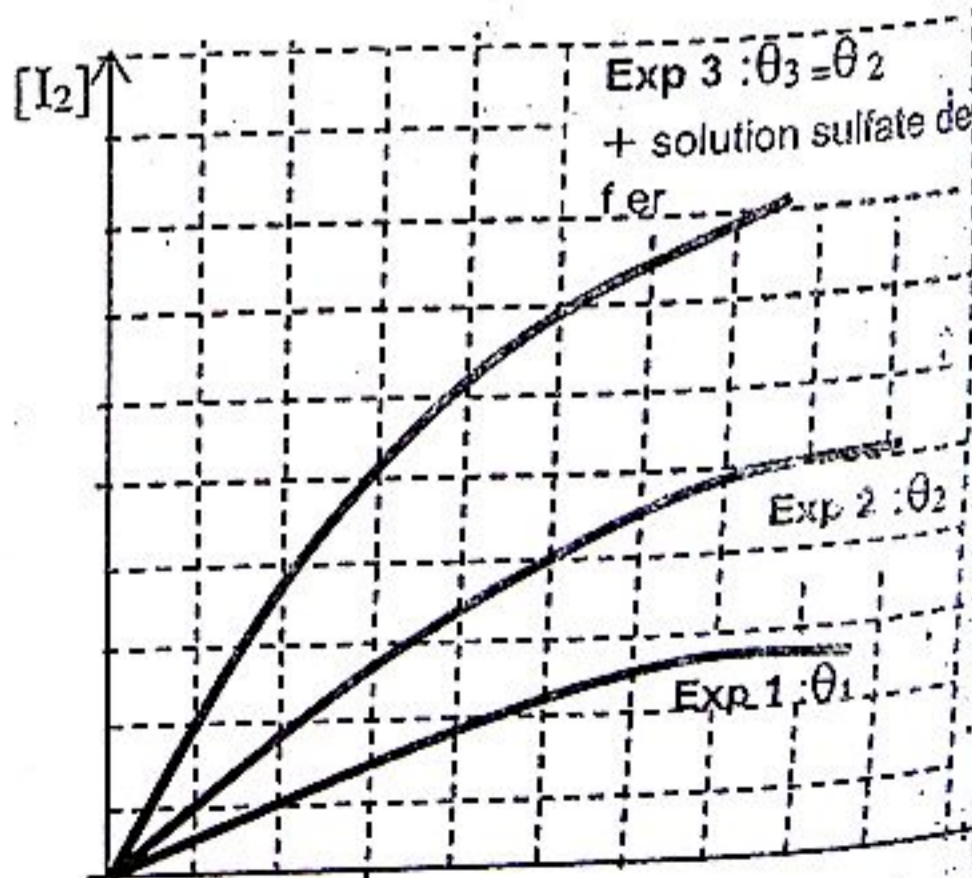
5

Pour suivre la cinétique d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate, on détermine la concentration molaire du diode formé au cours du temps.

Dans toutes les expériences les concentrations molaires des ions iodure et peroxydisulfate sont identiques.

On réalise 3 expériences conduites dans des conditions différentes. Les 3 courbes sont données sur la figure ci-dessous.

On donne  $\theta_2 > \theta_1$



ordonnées : 1 div  $\leftrightarrow$   $10^{-2}$  mol/L.

- 1-) Définir la vitesse instantanée de formation du diiode et la calculer pour  $t=2$  min dans les 3 cas.
- 2-) Montrer que ces 3 courbes permettent de mettre en évidence le rôle de 2 facteurs cinétiques. Préciser lesquels.
- 3-) Les couples rédox mis en jeu sont  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  et  $I_2/I^-$ .  
Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

6

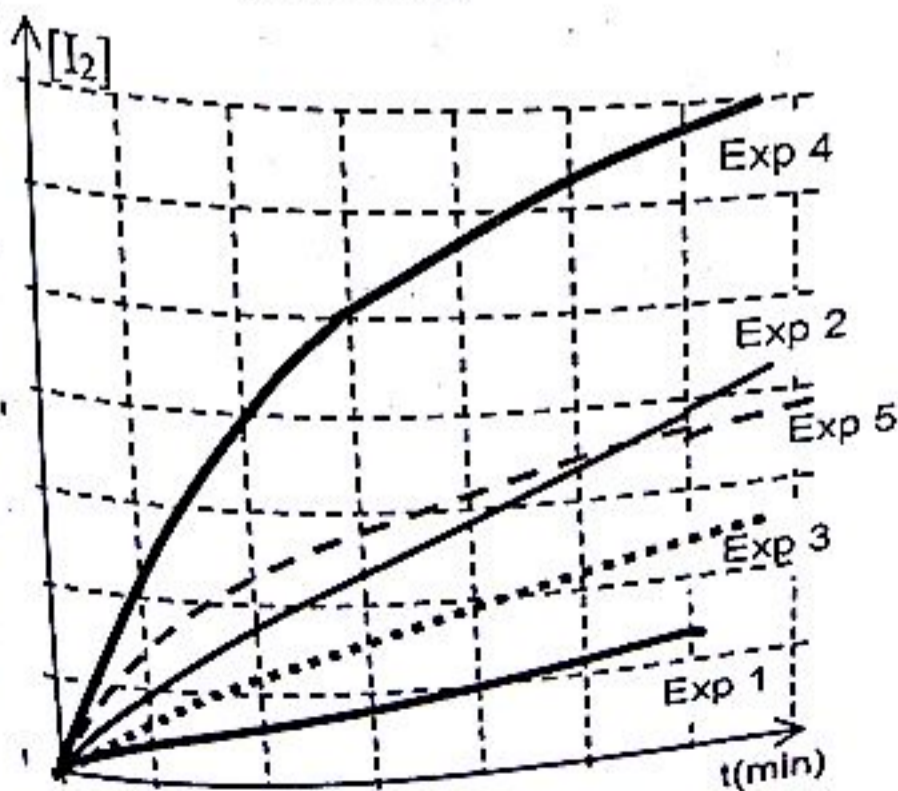
On réalise la cinétique de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Pour cela, on réalise 5 expériences, les conditions expérimentales sont précisées dans le tableau donné ci-dessous. On note  $[I^-]_0$  et  $[S_2O_8^{2-}]$  les concentrations initiales respectives des deux réactifs.

Les mélanges sont réalisés à la date 0.

On étudie les variations de la concentration du diiode au cours du temps. Les résultats sont rassemblés sur le tableau ci-dessous.

	$[I^-]$ ( $10^{-2}$ mol/L)	$[S_2O_8^{2-}]$ ( $10^{-2}$ mol/L)	$\theta$ ( $^{\circ}C$ )	Catalyseur
Exp 1	2	1	20	Aucun
Exp 2	4	2	20	Aucun
Exp 3	2	1	35	Aucun
Exp 4	4	2	35	Aucun
Exp 5	2	1	20	FeSO <sub>4</sub>

- 1-) Définir la vitesse de formation du diiode en solution et déterminer sa valeur initiale en mol/L/min pour les expériences 1 et 4.
- 2-) En comparant les courbes 1 et 2 puis les courbes 3 et 4, dire quel facteur est mis en évidence et quel est son effet.
- 3-) Dans l'expérience 5, on a affaire à une réaction catalysée. Justifier cette affirmation en comparant les résultats de l'expérience 5 avec ceux d'une des quatre autres expériences.



Echelle :  
1 div  $\leftrightarrow$  10 min ;  
1 div  $\leftrightarrow$   $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L

(S1) : solution acidifiée de dichromate de potassium à  $\frac{1}{60}$  mol/L ;

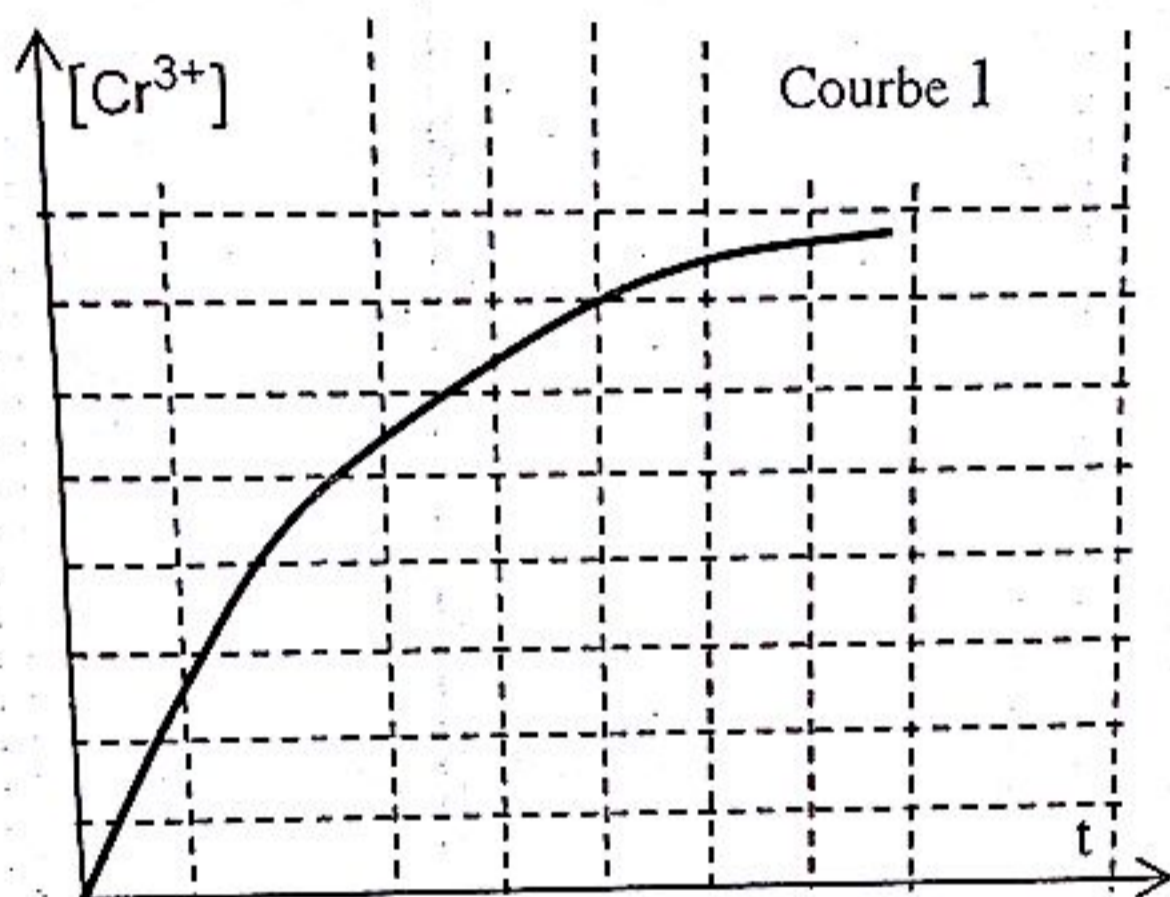
(S2) : solution acidifiée de permanganate de potassium à  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L ;

(S3) : solution d'acide éthanedioïque à  $6 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

1-) On suit au cours du temps l'évolution d'un mélange obtenu à partir 50 mL de (S3) et 50 mL de (S1).

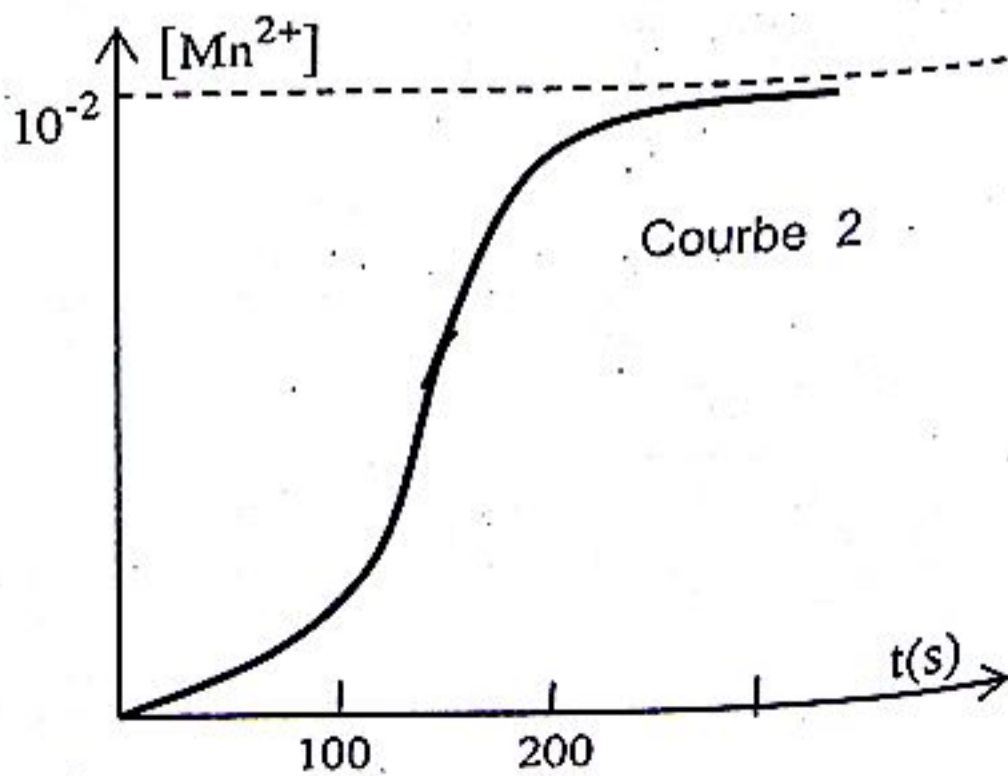
La température est maintenue constante égale à  $10^\circ\text{C}$ . On détermine la concentration molaire des ions  $\text{Cr}^{3+}$  formés à différentes dates.

On obtient la courbe ci-dessous (courbe 1).



Echelle : 1 div  $\leftrightarrow$  40 s ;  
1 div  $\leftrightarrow$   $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- Définir la vitesse de formation des ions chrome III.
- Déterminer cette vitesse à la date  $t = 50$  s.
- Vers quelle limite tend la concentration molaire des ions chrome III ?
- Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de formation des ions chrome III au cours du temps.



2-) La courbe 2 représente la variation de la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  lors de la réaction qui se produit en mélangeant 50 mL de la solution (S2) et 50 mL de la solution (S3) à  $10^\circ\text{C}$ .

Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Interpréter qualitativement les variations de la vitesse de formation des ions  $Mn^{2+}$  au cours du temps.

8

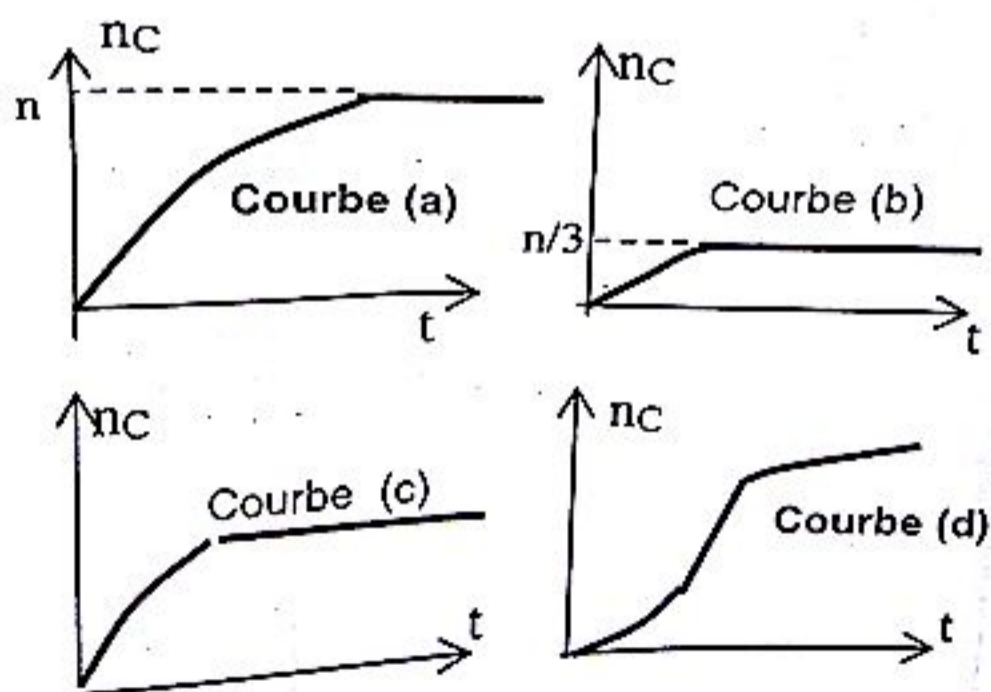
Dans le but d'étudier l'évolution dans le temps de quelques systèmes chimiques, un étudiant réalise au cours d'une séance de travaux pratiques quatre expériences à température et à volume constants. Les réactifs indiqués pour chaque expérience sont mélangés à la date  $t = 0$  min.

Le tableau ci-dessous résume toutes ces expériences

	Réactifs
Exp 1	$n$ moles d'éthanoate de butyle + $n$ moles d'eau.
Exp 2	$n$ mol d'éthanoate de butyle + $n$ moles d'ions $OH^-$ apportés par une solution de soude.
Exp 3	$V_1$ (mL) d'une solution de peroxydisulfate de potassium de concentration molaire $C_1$ + $V_2$ (mL) de solution d'iodure de potassium de concentration molaire $C_2$ .
Exp 4	$V_3$ (mL) d'une solution de permanganate de potassium de concentration molaire $C_3$ + $V_4$ (mL) de solution d'acide oxalique de concentration molaire $C_4$ + quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Des mesures lui permettent, pour chaque expérience de déterminer la quantité de matière  $n_c$  d'un des produits de la réaction.

Il a tracé 4 courbes reliant  $n_c$  et le temps  $t$ , mais a omis de les numéroter.



- 1-) Ecrire les équations-bilan des réactions relatives aux différentes expériences.
- 2-) Au cours de la première séance de TP, l'étudiant obtient les courbes (a) et (b) correspondant aux expériences 1 et 2 mais ne sait plus à quelle expérience correspond chaque courbe

a-) Préciser la nature des réactions mises en jeu. Quelles sont les caractéristiques essentielles de ces réactions ?

b-) Montrer que la comparaison de ces caractéristiques permet d'attribuer à chaque expérience la courbe correspondante

c-) Indiquer qualitativement en justifiant comment aurait été modifiée la courbe de l'expérience si l'on avait ajouté au milieu réactionnel initial une petite quantité d'acide sulfurique ?

3-) On considère maintenant les expériences 3 et 4 (courbes c et d) réalisées lors de la seconde séance de TP.

a-) Définir la vitesse de formation de C.

b-) Montrer que l'allure des courbes c et d permet de les identifier

On donne les couples :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  ,  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ;  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ;  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

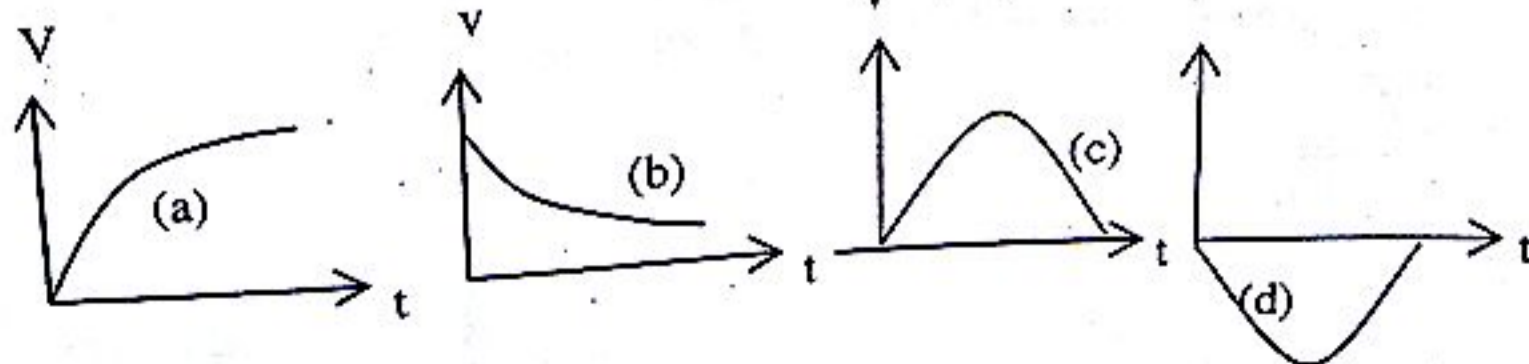
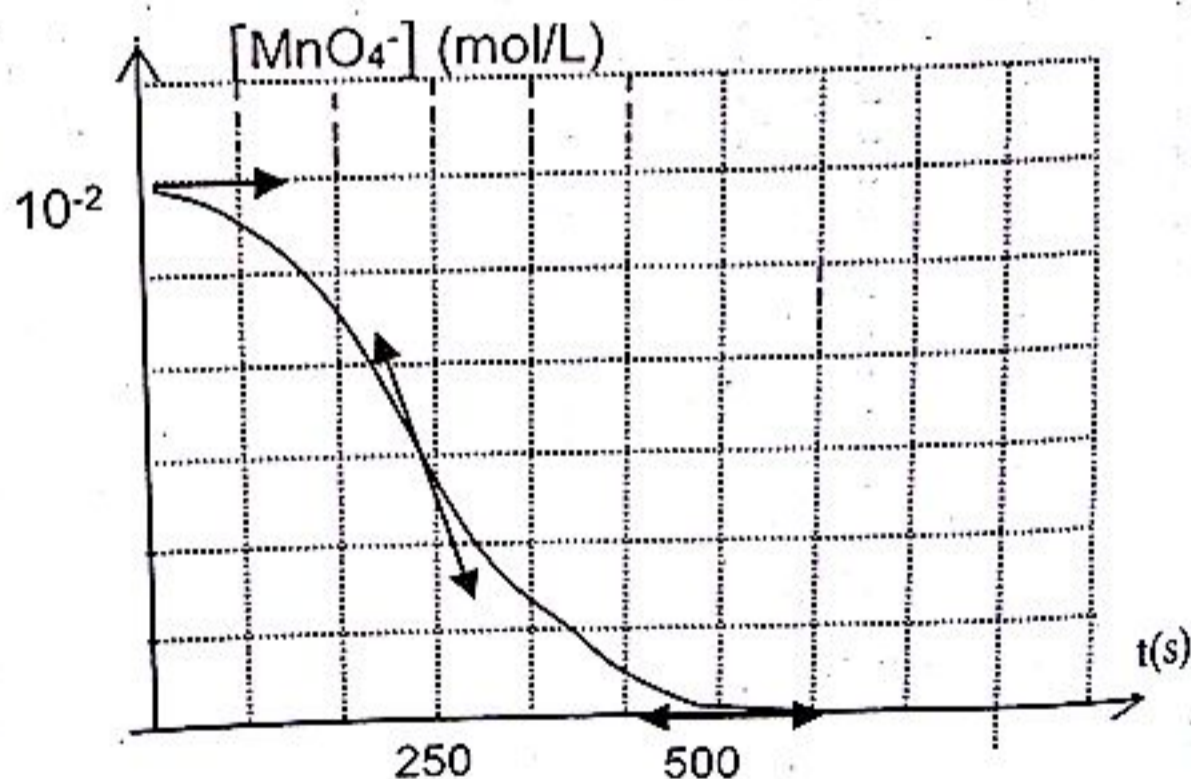
## 9

On donne l'équation  $2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$

On mélange à la date 0 une solution d'acide oxalique et une solution de permanganate de potassium additionnée de quelques gouttes d'acide. Des mesures appropriées permettent de tracer la courbe donnant  $[\text{MnO}_4^-]$  en fonction du temps (courbe 1).

1-) Comparer les vitesses de disparition des ions permanganate aux dates 0s, 250s et 500s. Interpréter ces résultats.

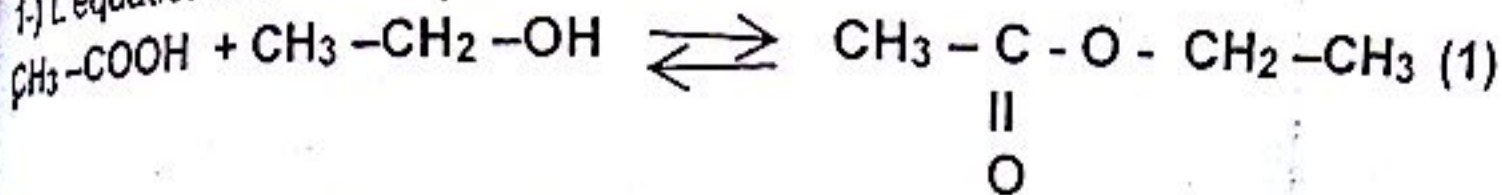
2-) Parmi les courbes suivantes numérotées 1 ; 2 ; 3 et 4, quelle est celle qui traduit les variations de la vitesse de disparition des ions permanganate au cours du temps ? Justifier.



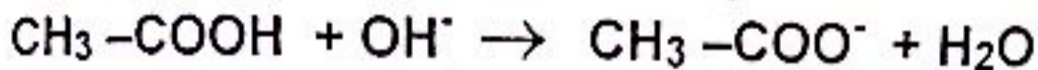
# CORRECTION



1- L'équation d'estérification est la suivante :



L'acide restant est dosé par les ions hydroxyde suivant la réaction



Soit  $n_a$  le nombre de moles d'acide ayant réagi et  $n_b$  le nombre de moles de soude ayant réagi

A l'équivalence on a  $n_a = n_b$

$$n_a = C_b V_b$$

A  $t=0$   $n_a = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Or  $n_a =$  nombre de moles d'acide = nombre de moles d'alcool.

2-) L'intérêt de refroidir est de bloquer (plus précisément de ralentir) la réaction d'estérification afin d'éviter de fausser le dosage.

On ne peut pas craindre une réaction parallèle entre l'ester et la soude car cette réaction est lente contrairement à la réaction de dosage.

3-) D'après l'équation de la réaction (1) le nombre de moles d'ester  $n_e$  formé est égal au nombre de moles d'acide ayant réagi.

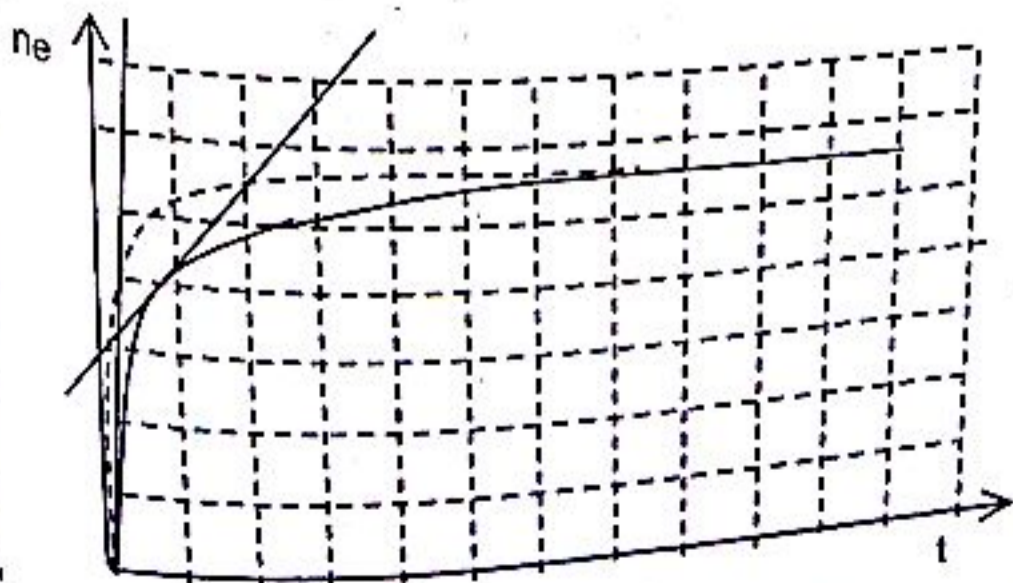
Or le nombre de moles d'acide ayant réagi est égal à

$$n_0 - n_a(\text{restant}) = n_0 - C_b V_b$$

$$n_e = C_b V_{b0E} - C_b V_{bE} = C_b (V_{0B} - V_{bE})$$

Les calculs nous donnent le tableau des valeurs ci-dessous.

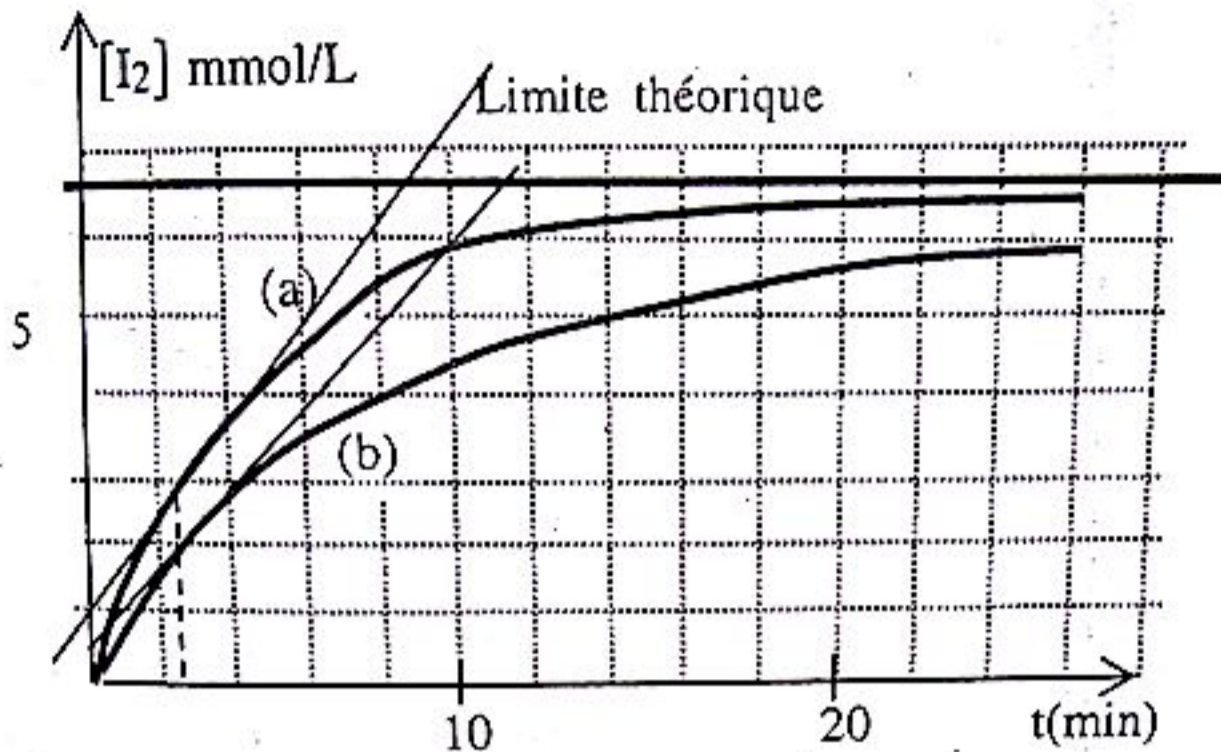
N° tube	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Date t(h)	0	4	8	16	24	40	60	80	120	150	200	220
$n_e (10^{-2} \text{ mol})$	0	2,1	3,6	4,2	4,4	5,0	5,2	5,4	5,6	5,7	5,7	5,7



Echelle  
: 1 div  $\leftrightarrow$  20 h  
1 div  $\leftrightarrow$   $1 \times 10^{-2} \text{ mol}$

• Courbe (b) :  $v_{I_2}(t = 2,5)$  ; la vitesse est représentée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe (b) au point d'abscisse  $t = 2,5$  s.

$$v_{I_2}(t = 2,5) = \frac{1,7 - 0,3}{2,5 - 0} = 0,56 \text{ mmol/L/min.}$$



## 2-) Concentration en ions iodure

La solution (1) correspond à la courbe (a) : cette réaction est la plus rapide : la limite est atteinte au bout d'un temps plus court.

Cette réaction est plus rapide parce qu'au départ les concentrations des réactifs sont plus importantes.

3-) Oui, car au fur et à mesure que la réaction se déroule, les concentrations des réactifs diminuent et la vitesse de réaction diminue pour devenir nulle à la fin de la réaction.

## B. ETUDE DU MILIEU REACTIONNEL.

1-)

- Pour les deux expériences le nombre de moles d'eau oxygénée à la date 0 est

$$n_0(H_2O_2)_1 = n_0(H_2O_2)_2 = C_0 V_0 = 0,1 \times 10 \times 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

- Pour la solution (1), le nombre initial de moles d'ions iodure est

$$n_0(I^-)_1 = C_2 V_2 = 0,1 \times 90 \times 10^{-3} = 9 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

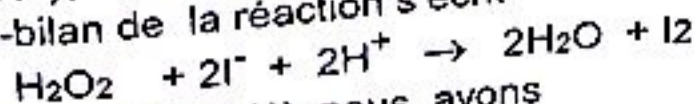
- Pour la solution (2) le nombre initial de moles d'ions iodure est

$$n_0(I^-)_2 = C_2 V'_2 = 0,1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

- Pour les solutions (1) et (2) le nombre initial de moles d'ions  $H^+$  est

$$n_0(H^+)_1 = n_0(H^+)_2 = 2C_3 V_3 = 2 \times 1 \times 50 \times 10^{-3} = 100 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

2-) L'équation-bilan de la réaction s'écrit



- Pour la solution (1), nous avons

$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)_1}{1} < \frac{n_0(\text{I}^-)_1}{2} = 4,5 \times 10^{-3} < \frac{n_0(\text{H}^+)_1}{2} = 50 \times 10^{-3}$  : l'eau oxygénée est donc le réactif limitant.

• Pour la solution (2), nous avons

$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)_2}{1} < \frac{n_0(\text{I}^-)_2}{2} = 2,5 \times 10^{-3} < \frac{n_0(\text{H}^+)_2}{2} = 50 \times 10^{-3}$  : l'eau oxygénée est

donc le réactif limitant.

3-) A la fin de la réaction, le réactif limitant est épuisé : la concentration théorique du diiode est alors

$$[\text{I}_2]_{\text{final (théorique)}} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

A la fin de la réaction le nombre de moles de diiode et d'eau oxygénée est égal à  $n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-3} \text{ mol}$ .

Ce qui donne la concentration finale

$$[\text{I}_2]_f = \frac{n_{\text{I}_2}}{V_{\text{total}}} = \frac{10^{-3}}{150 \times 10^{-3}} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L} : \text{ce qui montre qu'il y a accord.}$$

4-) Pour le mélange (1) la concentration limite est atteinte, mais elle ne l'est pas pour le mélange (2).

### 3

1-) On ajoute de l'eau pour avoir le même volume total pour les deux séries de mesures ( la profondeur du liquide est alors la même pour les différents mélanges).

2-) La vitesse d'apparition du soufre entre la date 0 et la date t est d'autant plus importante que le temps de disparition du motif dessiné sous le bécher est plus faible.

Ainsi dans les deux séries de mesures, ce temps décroît : la vitesse moyenne d'apparition du soufre croît.

3-) D'après la première série de mesures la concentration initiale en thiosulfate augmente ; donc la vitesse d'apparition du soufre augmente.

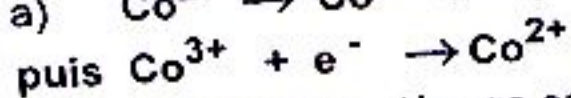
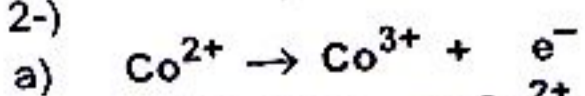
4-) D'après la deuxième série de mesures, la concentration initiale en acide chlorhydrique augmente ; donc la vitesse moyenne de disparition du soufre augmente.

5-) On peut augmenter la vitesse d'apparition du soufre en augmentant la concentration d'un ou de plusieurs réactifs, en augmentant la température, en introduisant un catalyseur.

### 4

1-) L'affirmation b) paraît la mieux adaptée car d'après le tableau de classification des couples  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut réagir avec  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$  mais à température élevée et en présence de catalyseur (ion cobalt II)

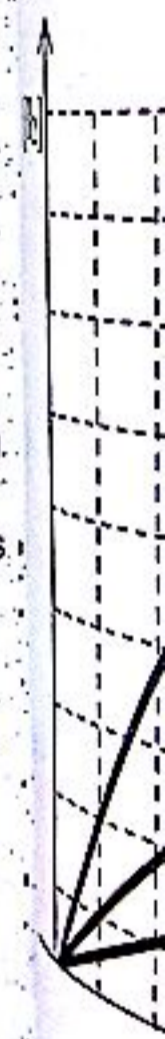
2-)



b-) Le gaz qui se dégage est le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

ions cobalt  
catalyseur  
équation-bilan  
→ vert ; pu  
Co<sup>2+</sup> puis  
réaction entre

vitesse de  
de la conce



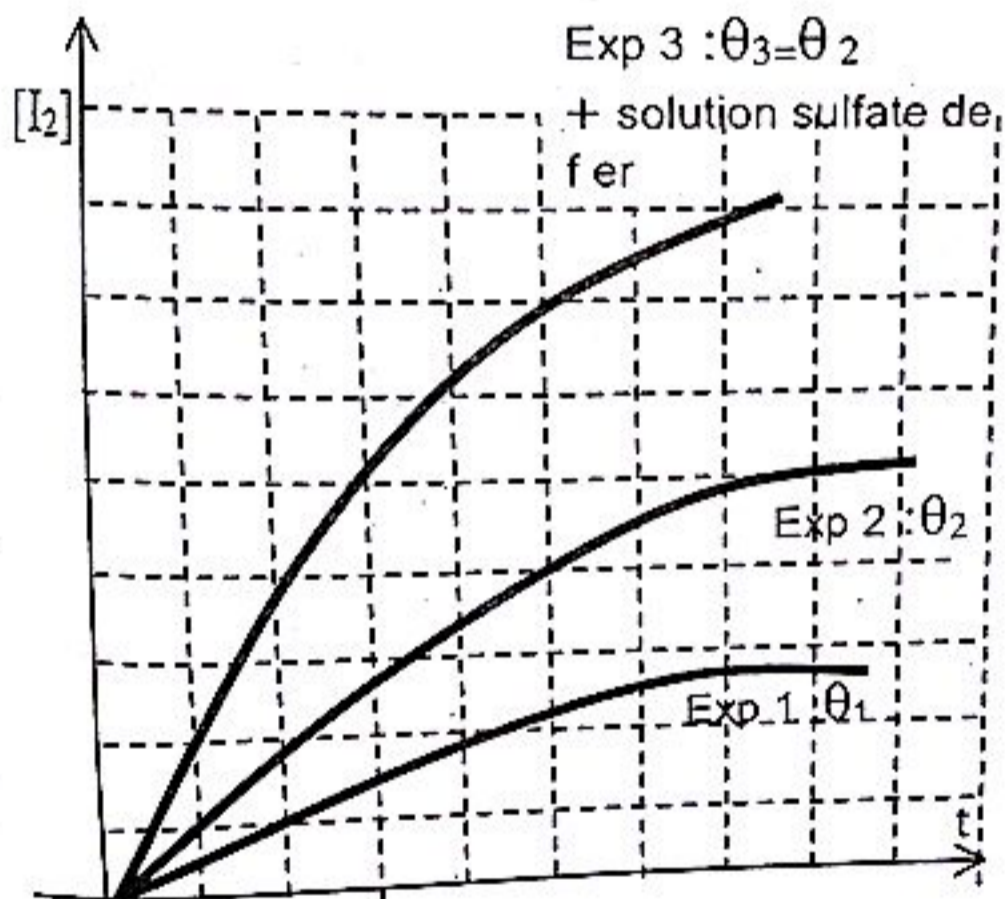
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50

- 3-)
- a-) Les ions cobalt II ( $\text{Co}^{2+}$ ) constituent le catalyseur.
- b-) Le catalyseur intervient dans les processus réactionnels mais n'intervient pas dans l'équation-bilan de la réaction car les changements de couleurs (rose  $\Rightarrow$  vert ; puis vert  $\Rightarrow$  rose) traduisent cette intervention de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  puis celle de  $\text{Co}^{3+}$  qui régénère  $\text{Co}^{2+}$
- c-) Réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Co}^{2+}$  puis celle entre  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$ .

5

1-) La vitesse de formation du diiode à la date  $t$  est la dérivée par rapport au

temps de la concentration molaire du diiode.  $v_{\text{I}_2}(t) = \left( \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_t$



Expérience 1

$$v_{\text{I}_2}(t) = \left( \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_{t=2 \text{ min}} = \frac{(2,5 - 0,5)10^{-2}}{(10 - 2)} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L/min}$$

Expérience 2

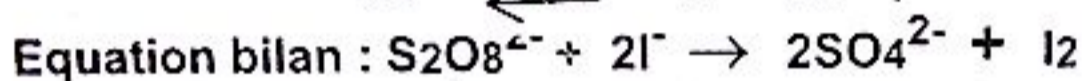
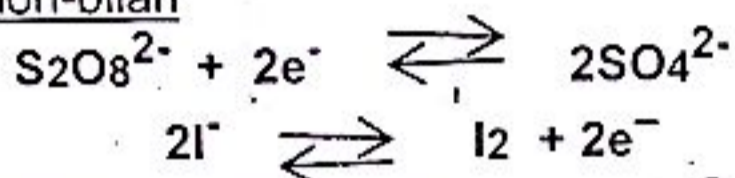
$$v_{\text{I}_2}(t) = \left( \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \right)_{t=2 \text{ min}} = \frac{(4,5 - 1)10^{-2}}{(10 - 2)} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol/L/min}$$

Expérience 3

$$v_{I_2}(t) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t=2 \text{ min}} = \frac{(2-0)10^{-2}}{(2-)} = 10^{-2} \text{ mol/L/min}$$

2-)  $\theta_2 > \theta_1$  :  $v_{2I_2}(t) > v_{1I_2}(t)$  ; la température est un facteur cinétique

$\theta_2 = \theta_3$  : et l'expérience (3) se faisant en présence d'un catalyseur (solution de sulfate de fer) :  $v_{3I_2}(t) > v_{2I_2}(t)$  : le catalyseur est un facteur cinétique.

3-) Equation-bilan

## 6

La vitesse de formation de diiode à la date  $t$  est la dérivée par rapport au temps de la concentration molaire du diiode.

$$v_{I_2}(t) = \left( \frac{d[I_2]}{dt} \right)_t$$

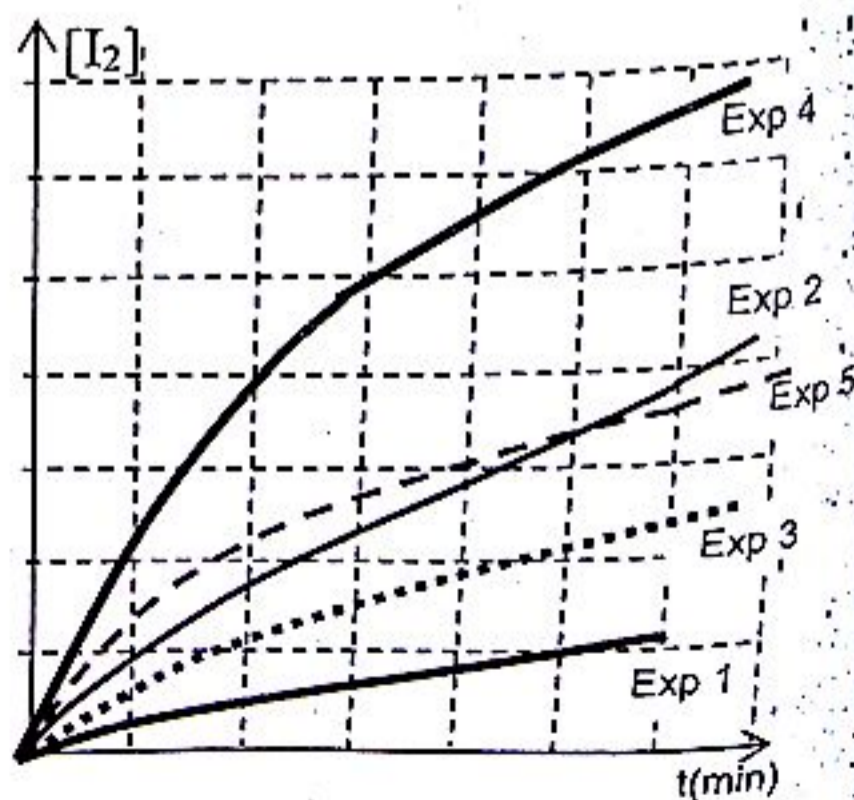
$$\text{Expérience 1 } v_{0(I_2)} = \frac{(3-0)10^{-3}}{(40-)} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L/min}$$

$$\text{Expérience 4 } v_{0(I_2)} = \frac{(8-1)10^{-3}}{(15-0)} = 3,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L/min}$$

2-) La courbe (2) étant au-dessus de la courbe (1), les expériences (1) et (2) étant réalisées à la même température et sans catalyseur, le facteur cinétique mis en évidence est la concentration des réactifs.

Les concentrations initiales des ions iodure  $I^-$  et des ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  sont plus élevées dans l'expérience (2) que dans l'expérience (1).

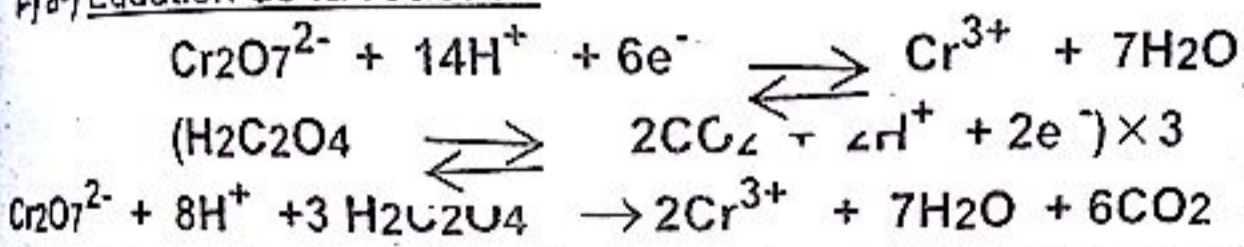
La courbe (4) étant au-dessus de la courbe (3), les expériences (3) et (4) étant réalisées à la



à même température et sans catalyseur, le facteur cinétique mis en évidence est la concentration des réactifs. Ces deux comparaisons montrent que la réaction est d'autant plus rapide que les concentrations initiales des réactifs sont élevées.

3) En présence de catalyseur la réaction dans l'expérience (5) est plus rapide que la réaction dans l'expérience (1) car les deux expériences sont réalisées à la même température, les concentrations initiales des réactifs étant identiques. Le catalyseur constitue un facteur cinétique.

7  
1) a) Equation de la réaction

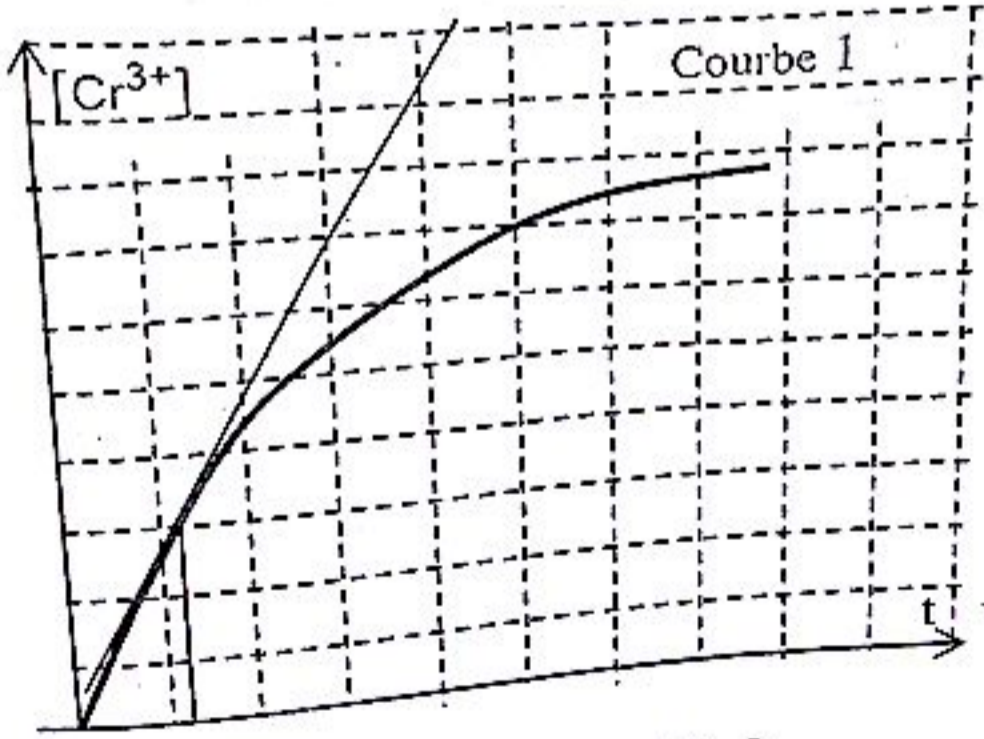


b) La vitesse de formation des ions chrome III est la dérivée par rapport au temps de la concentration des ions chrome III.

$$v(\text{Cr}^{3+}) = \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

c) Traçons la tangente à la courbe à la date  $t = 50$  s. La vitesse de formation des ions chrome à cette date est représentée par le coefficient directeur de la tangente à la courbe à cette date.

$$v(\text{Cr}^{3+})_{50s} = \frac{(13 - 6) \times 10^{-3}}{120 - 50} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L/s.}$$



d) Calcul des quantités de matière à la date 0  
- le nombre initial de moles d'ions dichromate est

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{60} \times 50 \cdot 10^{-3} = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

-le nombre initial de moles d'acide oxalique est  $n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 6 \cdot 10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

Nous constatons  $n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  : le réactif limitant est l'ion dichromate.

d-) L'équation-bilan de la réaction montre que le nombre de moles d'ions chrome (III) formés est le double du nombre de moles d'ions dichromate disparus.

A la fin de la réaction, la concentration des ions chrome III sera égale à

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{n(\text{Cr}^{3+})}{V_T} = \frac{2n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V_T} = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

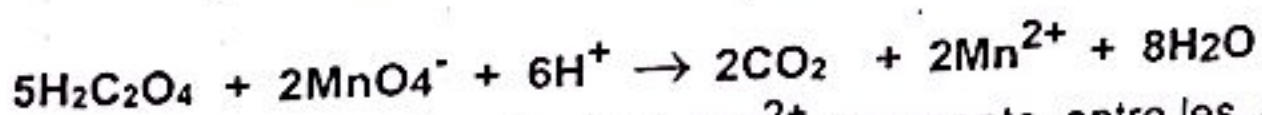
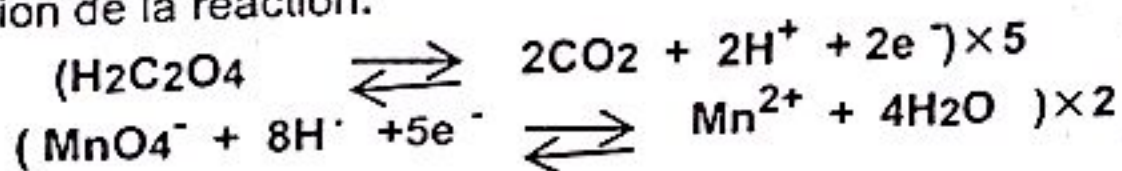
$V_T$  est le volume total de la solution.

La concentration des ions chrome tend donc vers  $1,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

e-) La vitesse de formation des ions chrome diminue au cours du temps. Elle est maximale à la date 0 et s'annule à la fin de la réaction.

Ceci est dû au fait que les concentrations des réactifs diminuent au fur et à mesure que la réaction se produit.

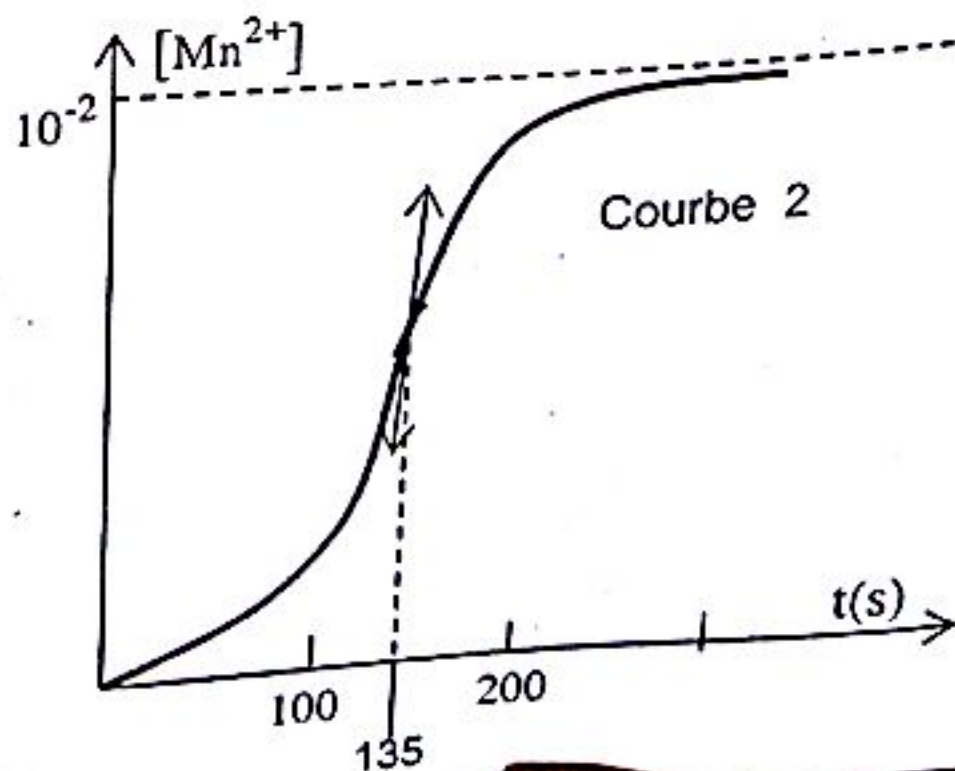
2-) Equation de la réaction.



La vitesse de formation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  augmente entre les dates 0 et 135 s (ce qui est contraire à la diminution habituelle de la vitesse de réaction quand une réaction se produit). Ceci est dû au fait que la réaction est auto-catalysée : elle est catalysée par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  qu'elle produit elle-même. La vitesse de réaction est maximale à  $t = 135 \text{ s}$  puis elle décroît pour tendre vers zéro.

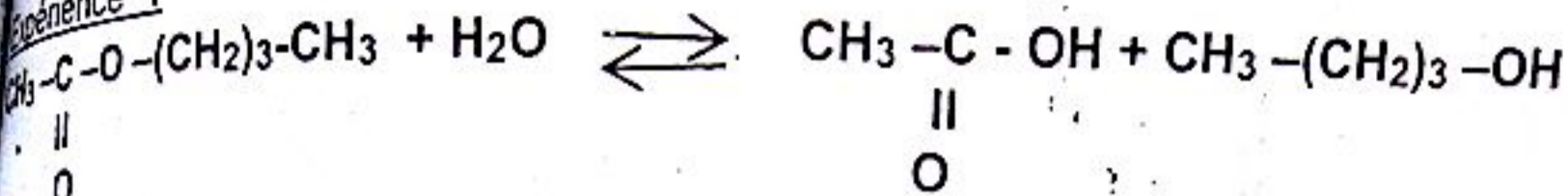
Entre les dates 0 et 135 s nous dirons que l'effet du catalyseur l'emporte sur l'effet des concentrations des réactifs.

Au delà de la date 135 s, nous dirons que l'effet des concentrations des réactifs l'emporte sur l'effet du catalyseur.

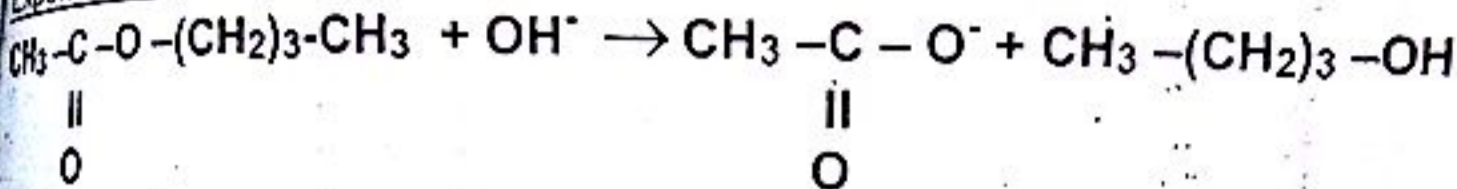


Equations - bilan

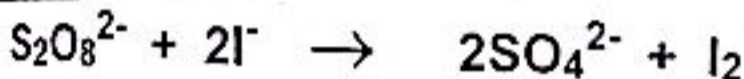
Expérience 1



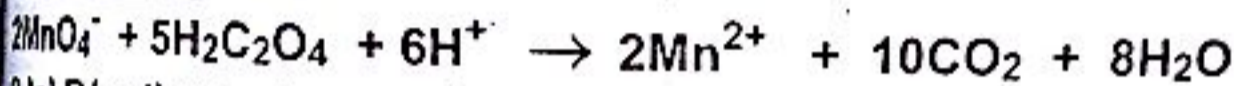
Expérience 2



Expérience 3



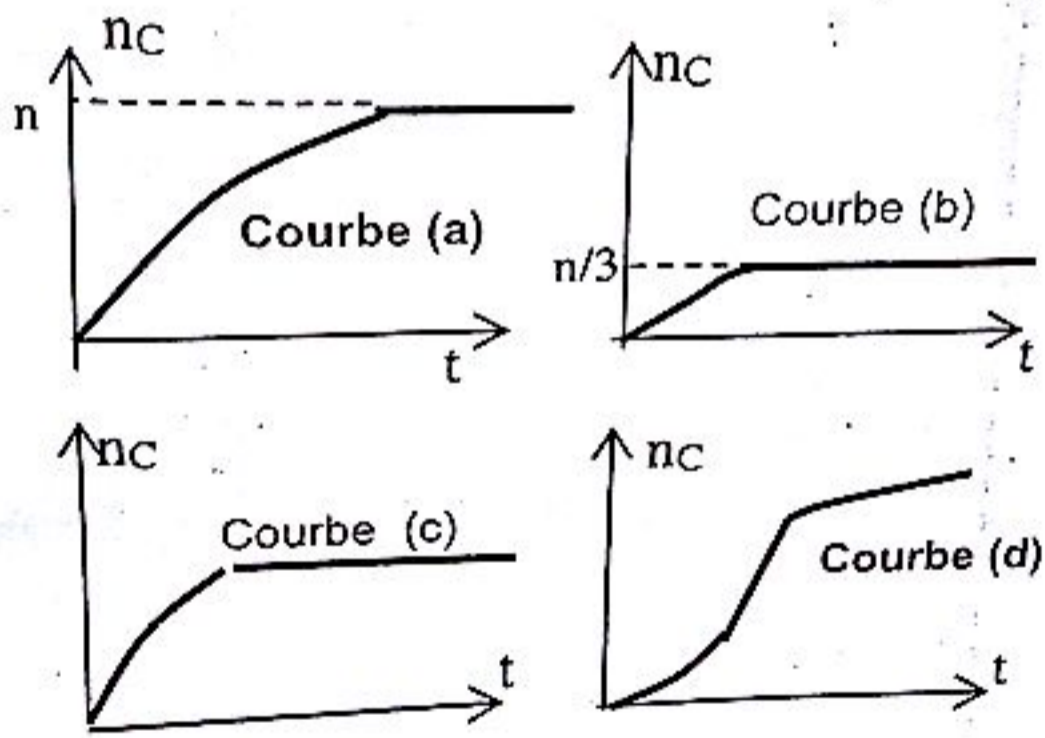
Expérience 4



2-a) Réactions mises en jeu

Expérience 1 : réaction d'hydrolyse : lente, limitée, réversible et athermique.

Expérience 2 : réaction de saponification : lente, totale, irréversible et exothermique.



La courbe (b) correspond à l'expérience (1), c'est-à-dire à une réaction limitée, alors que la courbe (a) correspond à l'expérience (2) c'est-à-dire à une réaction totale (à la fin de la réaction on a  $nc = n$ ).

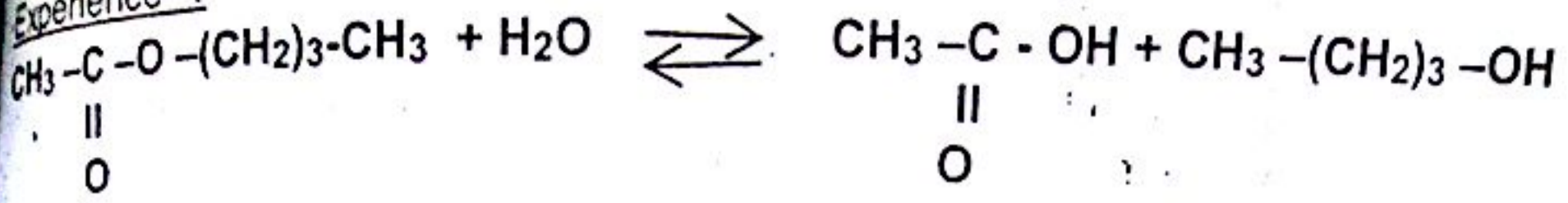
c-) Si on avait ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, la réaction serait plus rapide, la limite serait atteinte plus rapidement : la courbe obtenue se situerait au-dessus de la précédente.

L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

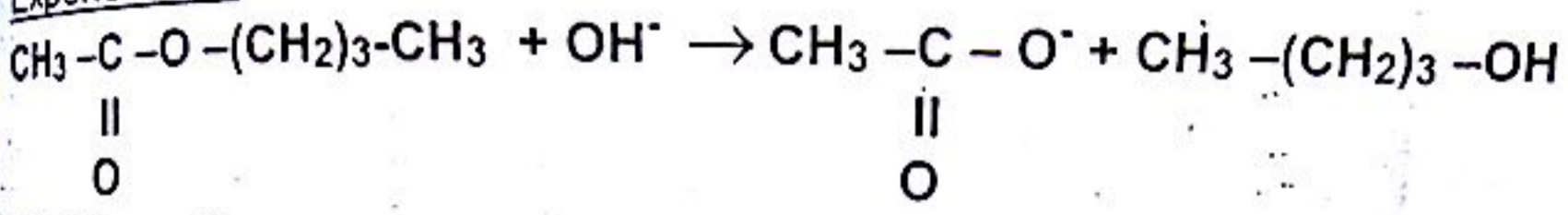
3-) a) La vitesse de formation de C et la dérivée par rapport au temps de la concentration de C. :  $v_c(t) = \left( \frac{d[C]}{dt} \right)$

1-) Equations - bilan

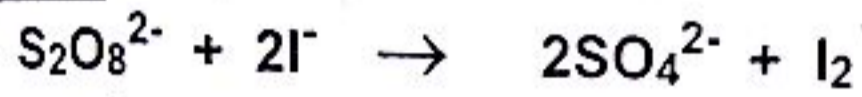
Expérience 1



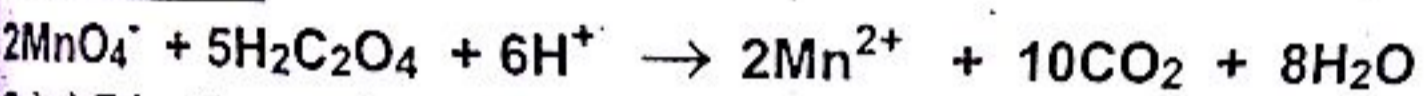
Expérience 2



Expérience 3



Expérience 4

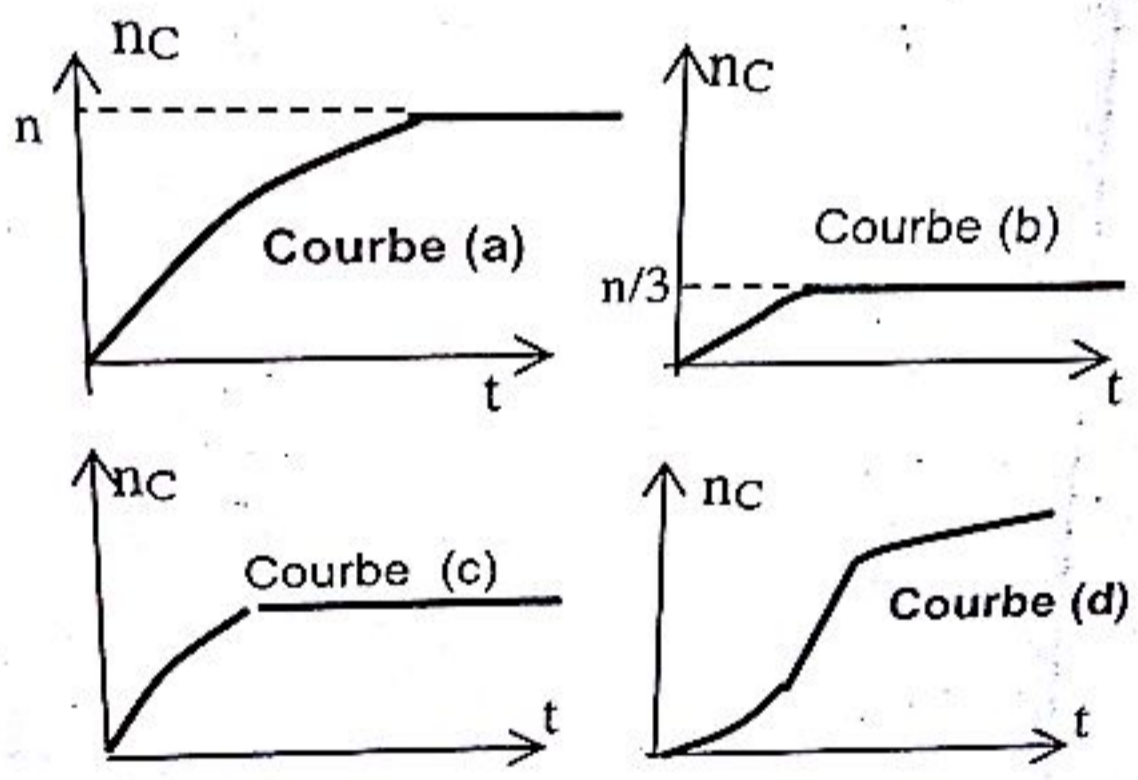


2-) a) Réactions mises en jeu

Expérience 1 : réaction d'hydrolyse : lente, limitée, réversible et athermique.

Expérience 2 : réaction de saponification : lente, totale, irréversible et exothermique.

b-)



La courbe (b) correspond à l'expérience (1), c'est-à-dire à une réaction limitée, alors que la courbe (a) correspond à l'expérience (2) c'est-à-dire à une réaction totale (à la fin de la réaction on a  $nc = n$ ).

c-) Si on avait ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, la réaction serait plus rapide, la limite serait atteinte plus rapidement : la courbe obtenue se situerait au-dessus de la précédente.

L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

3-) a) La vitesse de formation de C et la dérivée par rapport au temps de la

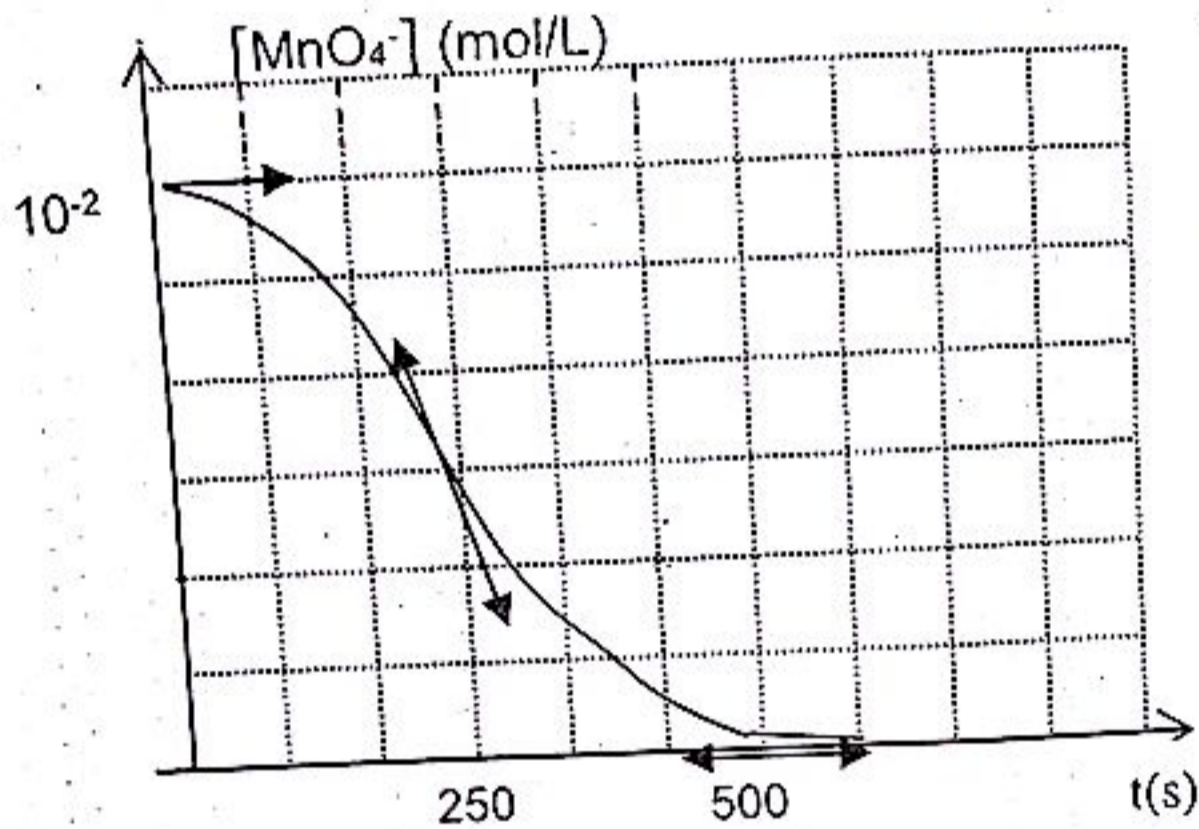
concentration de C. :  $v_c(t) = \left( \frac{d[C]}{dt} \right)$

b-) La courbe (c) correspond à l'expérience (3) qui est une réaction totale non autocatalysée (la vitesse décroît à partir de la date 0 et tend vers 0)  
 La courbe (d) correspond à l'expérience (4) : c'est une réaction autocatalysée (la vitesse augmente dans un premier temps, atteint son maximum puis dans un deuxième temps diminue pour s'annuler à la fin de la réaction).

9

Réponses

1-)

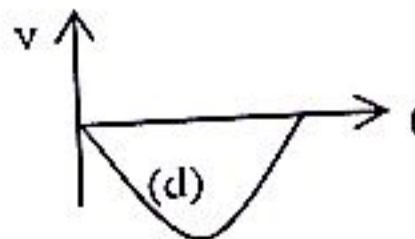
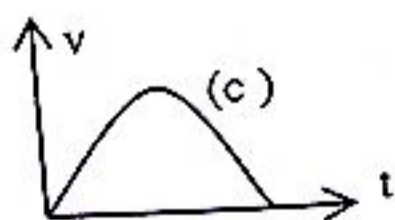
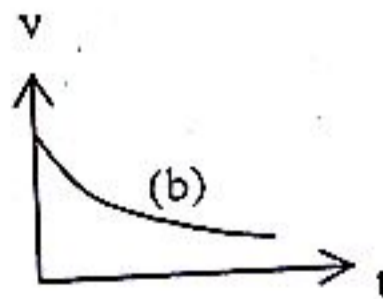
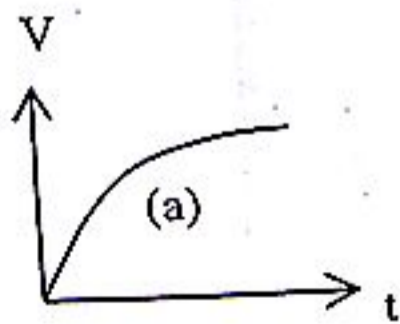


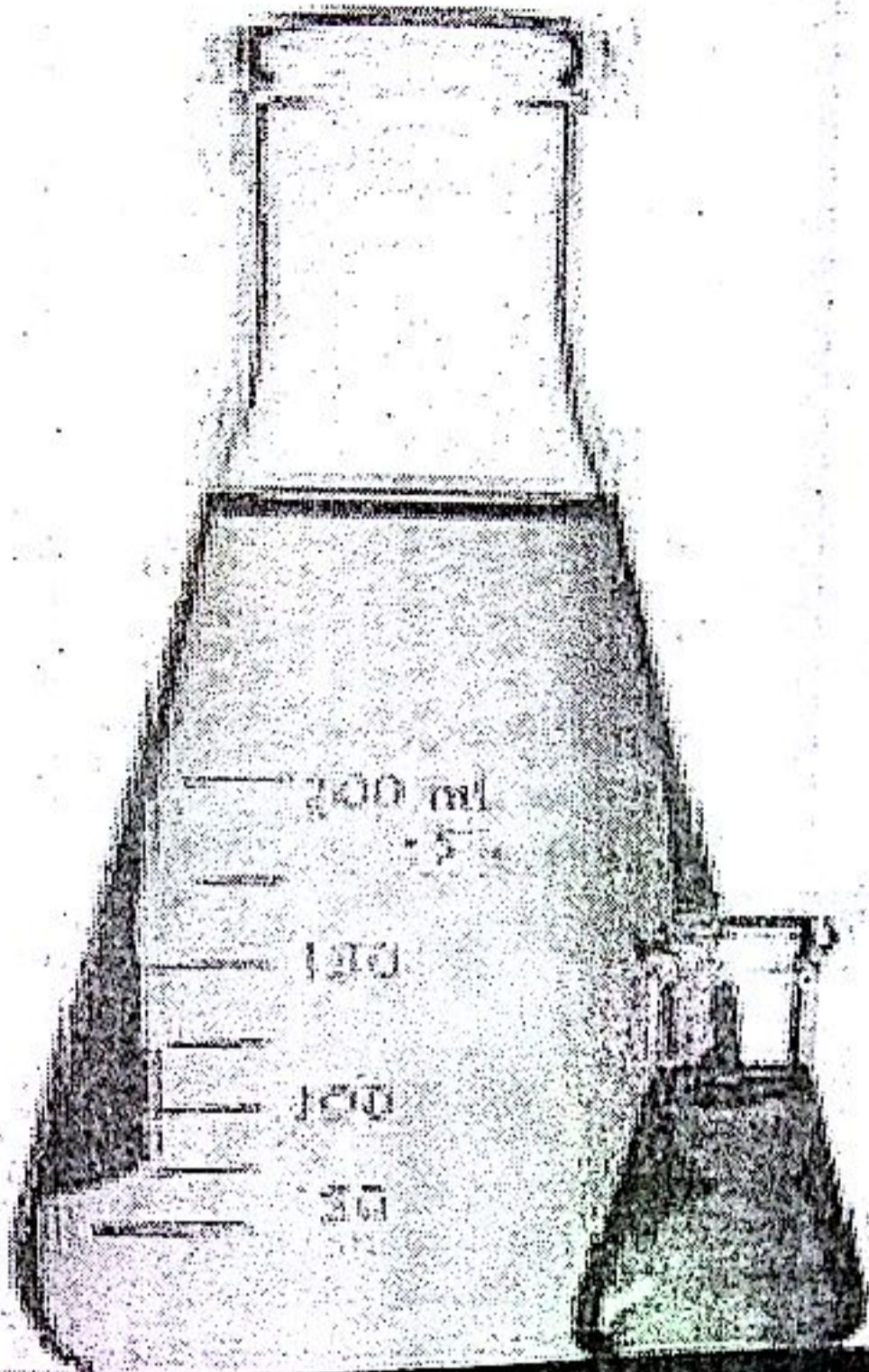
$t = 0\text{s} \Leftrightarrow v = 0$  ;  $t = 250\text{s} \Leftrightarrow v$  est maximum ;

$t = 500\text{s} \Leftrightarrow v = 0$ .

La réaction est catalysée par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  (il y a autocatalyse) : la vitesse croît dans un premier temps, atteint une valeur maximale et puis décroît et tend vers 0).

2-) Courbe (c)





**ANNEXE**

## EXEMPLES DE COUPLES REDOX

↑	$F_2$	$F^-$	difluor - ion fluorure
	$S_2O_8^{2-}$	$SO_4^{2-}$	ion péroxodisulfate - ion sulfate
	$H_2O_2$	$H_2O$	eau oxygénée - eau
	$HClO$	$Cl_2$	acide hypochloreux - dichlore
	$MnO_4^-$	$Mn^{2+}$	ion permanganate-ion manganèse
	$Au^{3+}$	$Au$	ion or - or
	$Cl_2$	$Cl^-$	dichlore - ion chlorure
	$O_2$	$H_2O$	dioxygène - eau
	$MnO_2$	$Mn^{2+}$	dioxyde de manganèse-ion manganèse
	$Br_2$	$Br^-$	dibrome - ion bromure
	$Pt^{2+}$	$Pt$	ion platine - platine
	$NO_3^-$	$NO$	ion nitrate - monoxyde d'azote
	$Ag^+$	$Ag$	ion argent -argent
	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	ion fer( III) - ion fer (II)
	$O_2$	$H_2O_2$	dioxygène - eau oxygénée
	$I_2$	$I^-$	diode - ion iodure
	$Cu^{2+}$	$Cu$	ion cuivre (II) - cuivre
	$CH_3CHO$	$C_2H_5OH$	éthanal - éthanol
	$SO_4^{2-}$	$SO_2$	ion sulfate - dioxyde de soufre
	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	ion tétrathionate - ion thiosulfate
	$CH_3COOH$	$C_2H_5OH$	acide éthanoïque - éthanol
	$H_3O^+$	$H_2$	ion hydronium -dihydrogène
	$CH_3COOH$	$CH_3CHO$	acide éthanoïque - éthanal
	$Pb^{2+}$	$Pb$	ion plomb -plomb
	$Sn^{2+}$	$Sn$	ion étain - étain
	$Ni^{2+}$	$Ni$	ion nickel (II) - nickel
	$Fe^{2+}$	$Fe$	ion fer (II) - fer
	$CO_2$	$H_2C_2O_4$	dioxyde de carbone -acide oxalique
	$Zn^{2+}$	$Zn$	ion zinc - zinc
	$Al^{3+}$	$Al$	ion aluminium -aluminium
	$Mg^{2+}$	$Mg$	ion magnésium - magnésium
	$K^+$	$K$	ion potassium - potassium

DE CLASSE

# Demandez les fascicules d'exercices des COURS D'EXCELLENCE



**LA CLEF DU SUCCES**  
**EDITIONS EXCELLENCE**

- \*PHYSIQUE (2<sup>de</sup>S) : Mécanique
- \*PHYSIQUE (2<sup>de</sup>S) : Electricité et Optique
- \*CHIMIE (2<sup>de</sup>S)
  
- \*PHYSIQUE (1<sup>re</sup>S)
- \*CHIMIE (1<sup>re</sup>S)
  
- \*PHYSIQUE (TS) : Mécanique
- \*PHYSIQUE (TS) : Electromagnétisme
- \*PHYSIQUE (TS) : Phénomènes corpusculaires
- \*CHIMIE (TS) : Chimie Organique et Cinétique
- \*CHIMIE (TS) : Solutions aqueuses et pH
  
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE BAC (TS<sub>1</sub>) : Math
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE BAC (TS<sub>2</sub>) : Math
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE BAC (TS<sub>1</sub>) : PC
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE BAC (TS<sub>2</sub>) : PC
- \*EPREUVES DE BAC (TS<sub>2</sub>) : SVT
  
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE SANTE MILITAIRE : Physique
- \*EPREUVES CORRIGÉES DE SANTE MILITAIRE : Chimie
- \*EPREUVES DE SANTE MILITAIRE : SVT
  
- \*EPREUVES DE CONCOURS GENERAL (TS) : Math
- \*EPREUVES DE CONCOURS GENERAL (TS) : PC
- \*EPREUVES DE CONCOURS GENERAL (TS) : SVT
- \*EPREUVES DE CONCOURS GENERAL (1<sup>re</sup>S) : Math

Ces fascicules sont disponibles  
- tous les jours  
ouvrables au niveau de la  
librairie Clairafrique ;  
- les mercredis et  
samedis de 16 à 19 h au  
niveau des Cours  
d'Excellence au Collège  
Sacré-Cœur.

