

L'essentiel du coursI) Définitions

- Système : c'est une portion de l'univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
- Constituants d'un système chimique : sont les entités qui constituent le système.
- Phase : c'est une portion homogène de l'univers (mêmes propriétés physiques).
- Transformation chimique : est un processus au cours duquel sont modifiés les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système et donnant lieu à l'apparition de nouveaux constituants.
- Le catalyseur : est une espèce chimique qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une transformation chimique spontanée et se trouve inaltérée du point de vue chimique à la fin de la transformation.
- L'avancement : c'est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- Temps de demi réaction : la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié

de sa valeur finale à $t_{1/2}$ on a $x =$

Rq : on peut parler d'avancement volumique ssi :

*le système forme une seule phase.

*le volume est constant.

II) Etude cinétique de la réaction d'oxydoréduction de I^- par $S_2O_8^{2-}$

*

Cette Réaction est lente et totale.

* Equation de la réaction du dosage

Cette Réaction est très rapide et totale.

$n(I_2) =$ $x =$

- On utilise L'empois d'amidon pour préciser d'avantage les mesures.

- Vitesse moyenne : c'est la variation de l'avancement x entre deux instants t_1 et t_2

$$*V_{moy} = \frac{x}{t} > 0 \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

$$*V_{y \text{ moy}} = \frac{y}{t} > 0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

- Vitesse instantanée : c'est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne entre t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 .

$V(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} V_{moy}(t_1, t_2)$ Ou bien c'est la pente de la tangente à la courbe $x=f(t)$ au pt (t_0, x_0) .

$V_{v \text{ inst}} =$ (V est maximale à $t=0s$).

=

* Autres expressions de la vitesse instantanée :

$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Rq : La connaissance de $t_{1/2}$ nous permet un choix convenable de la méthode qui permet de suivre la réaction de point de vue cinétique:

Si $t_{1/2}$ est très faible ,on choisit une méthode physique ,si non on choisit une méthode chimique

* Taux d'avancement : $\frac{d\xi}{dt} =$

Si la réaction totale : $\sum \nu_i = 1$

- Comment savoir le réactif limitant ?

Comparant n_1 et n_2

Si $n_1 < n_2$ alors I- est le réactif limitant.

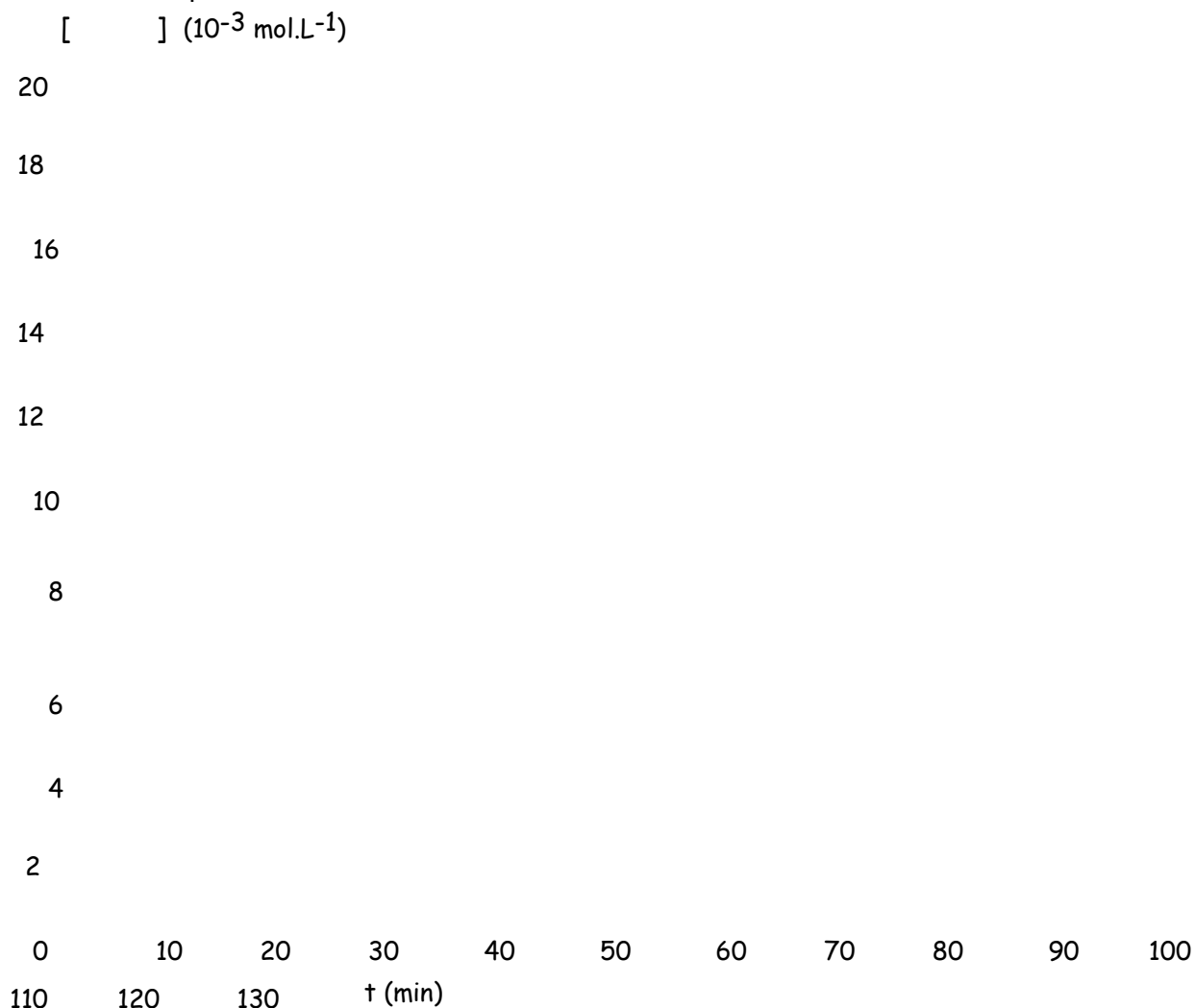
III) Les principaux facteurs cinétiques :

La vitesse de la réaction augmente avec

- L'augmentation de la concentration des réactifs.
- L'augmentation de la température.
- L'ajout d'un catalyseur.

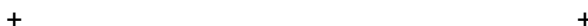
Exercices à résoudreExercice n°1 :

On mélange à l'instant $t = 0$ et à une température T , un volume $V_1 = 0,1 \text{ L}$ d'une solution S_1 d'iodure de potassium de formule chimique et de concentration C_1 avec un volume $V_2 = 0,1 \text{ L}$ d'une solution S_2 de peroxydisulfate de potassium de formule chimique et de concentration molaire C_2 . La figure ci-dessous représente la variation de [] dans le mélange au cours du temps :



1. Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu, en précisant les couples redox mis en jeu.
2. Déduire de la courbe (1) le nombre de mole initial n_0 de dans le mélange et calculer C_2 .
3. a. Dresser le tableau d'avancement de la réaction .
b. Calculer l'avancement final de la réaction .

- c. Déduire C_1 sachant que le taux d'avancement de la réaction est très proche de 1.
4. Déterminer la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les instants $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 50 \text{ min}$.
5. a- Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction
 b- Déterminer sa valeur à $t_3 = 25 \text{ min}$.
 c- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? Justifier la réponse.
6. A un instant t_4 , on prélève un volume $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ du mélange précédent et on dose les molécules de formées à l'aide d'une solution **S** de thiosulfate de sodium de formule chimique de concentration molaire $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation du dosage est :



A l'équivalence, le volume de **S** ajouté est $V = 12 \text{ cm}^3$.

- a- Déterminer la composition du mélange à t_4 .
 b- En déduire la valeur de t_4 .

Exercice n°2 :

I) Pour étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. On prépare 200 cm^3 d'une solution **S** en mélangeant à la date $t_0 = 0 \text{ s}$ Un volume $V_1 = 0,1 \text{ L}$ d'une solution d'iodure de potassium de molarité $C_1 = 0,8 \text{ mol. L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 0,1 \text{ L}$ d'une solution de peroxydisulfate de potassium de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$, Le mélange est maintenue à température constante.

- Ecrire l'équation de la réaction en précisant les couples redox mis en jeu .
- Calculer les concentrations initiales en ions iodures $[I^-]_0$ et en ions peroxydisulfate $[S_2O_8^{2-}]_0$ dans la solution **S**. En déduire le réactif qui est en défaut
- A $t_1 = 11 \text{ min}$ la moitié de la quantité des ions $S_2O_8^{2-}$ initialement présent a réagi .
 - Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
 - déterminer les concentrations des réactifs et des produits dans le mélange à l'instant t_1 .
- Pour déterminer la concentration de diode I_2 dans le mélange on dose à différents instants des prélèvements de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ chacun par une solution réductrice **S_r** de thiosulfate de sodium de concentration $C_r = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$
 - Chaque prélèvement effectué et immédiatement dilué avec de l'eau glacée avant le dosage. Pourquoi ? Préciser les facteurs cinétiques qui interviennent.
 - Ecrire l'équation de la réaction du dosage .
 (les couples redox intervenant sont I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$).
 - Calculer le volume V_r de **S_r** nécessaire pour ce dosage à $t_2 = 15 \text{ min}$ sachant que le mélange renferme à cet instant $n = 12,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de I_2 .

II) L'étude expérimentale à fourni les résultats suivantes .

t en min	2,5	5	11	15	20	30
[I ₂] en 10 ⁻² mol. L ⁻¹	1,5	2,8	5	6,1	7,2	9,1
[I ⁻] en 10 ⁻² mol. L ⁻¹						

1. Montrer qu'à chaque instant on a : $[I^-] = [I^-]_0 - 2 [I_2]$.
2. Compléter le tableau et tracer sur un papier millimétré la courbe des variations de $[I^-]$ en fonction du temps
3. A quel instant la vitesse de la réaction est maximale . Calculer sa valeur .
4. A quel instant a-t-on $[I_2] = [S_2O_8^{2-}]$

Exercice n°3 :

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxydisulfates $S_2O_8^{2-}$. Pour ce fait ,on prépare à un instant de date $t=0s$ un litre d'une solution renfermant 2.10^{-1} mol d'iodure de potassium KI et $1,5.10^{-1}$ mol de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$.

1. Quelle est l'observation qui montre que cette réaction est lente ?
2. On suit l'évolution de la réaction en déterminant par dosage la concentration du diode I_2 formé à différents instants , on effectue des prélèvements que l'on place rapidement dans l'eau glacée . Pourquoi ? préciser le ou les facteurs cinétiques qui interviennent .
3. le tableau suivant représente les variations de la molarité de diode I_2 formé au cours du temps

t en min	0	5	15	30
$[I_2]$ en 10^{-2} mol. L ⁻¹	0	3,2	7,5	10

- a. En considérant que la réaction est totale ,déterminer l'avancement final x_f de la réaction .
 - b. Déterminer la valeur de la vitesse de la réaction :
 - Entre les instants $t = 0$ et $t = 15min$.
 - Entre les instants $t = 15min$ et $t = 30min$.
 Comparer ces deux valeurs , interpréter .
 - c. Déterminer la valeur de la vitesse de la réaction à l'instant $t = 30 min$.
4. Le diode formé dans chaque prélèvement de volume $V_0=20ml$ est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration molaire $C= 2.10^{-1} mol.L^{-1}$.

- a. Ecrire l'équation de la réaction de dosage , sachant que les couples redox sont :



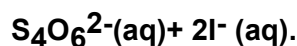
- b. Exprimer le volume V de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence pour chaque dosage en fonction de C , V_0 et $[I_2]$. En déduire le volume V nécessaire à $t = 15 min$

Exercice n°4 :

Le " lugol " est une solution antiseptique à base de diiode I_2 . Quand on plonge une lame de zinc dans cette solution, on peut observer, au bout d'un temps assez long, une décoloration et une attaque du zinc. L'équation de la réaction est :



Pour étudier cette réaction, on suit l'évolution de la quantité de matière de diiode présente en fonction du temps. Au bout de cette expérience, la température est de $20^\circ C$. La concentration initiale du diiode est $C_0=0,020 mol.L^{-1}$. On effectue **12 prélèvements de volume $v_0 = 20mL$** que l'on place dans 12 bechers. A la **date $t=0$** , on introduit, dans chaque bécher, deux morceaux de grenaille de zinc (le diiode est alors le réactif limitant). A chaque date indiquée dans le tableau ci-dessous, on place rapidement un des béchers dans la glace, puis on titre le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C=0,020 mol.L^{-1}$. L'équation de la réaction de titrage est :



Les résultats des titrages sont indiqués dans le tableau ci-dessous où $v_{\text{éq}}$ représente le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence.

t(s)	30	60	100	200	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$v_{\text{éq}}(\text{mL})$	31,6	27,4	24,2	19	15,2	12,5	8,4	5,8	4,2	3,2	2,6	2,2

1. Calculer la quantité de matière initiale de diiode notée n_0 .
2. Exprimer $n_{\text{I}_2}(\text{aq})$, quantité de matière de diiode à la date t en fonction de C et de $v_{\text{éq}}$. Calculer $n_{\text{I}_2}(\text{aq})$, à chaque date. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction. En déduire une relation entre $n_{\text{I}_2}(\text{aq})$ restant à la date t, n_0 et l'avancement x . Calculer x à chaque date. Regrouper les résultats sous forme d'un tableau.
4. Tracer la représentation graphique $x=f(t)$.
5. Le diiode est le réactif limitant. Calculer l'avancement maximal, en déduire le temps de demi-réaction.
6. On a placé les Bechers dans la glace avant d'effectuer le titrage. Comment appelle-t-on cette opération ?
7. Le thiosulfate de sodium est hydraté. Sa formule est $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Quelle masse de solide a-t-il fallu pour préparer **500 mL** de solution de concentration **0,020 mol.L⁻¹** ?
-Faire le schéma annoté du montage qui sert au titrage. Comment détecter l'équivalence ?

Exercice n°5 :

L'expérience suivante a pour but d'étudier la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium dont l'équation de la réaction est :



La transformation est supposée totale.

protocole :

Dans un ballon on introduit un volume **V=10 mL** d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) de concentration **C= 8 mol.L⁻¹**. A l'instant initial on plonge un ruban de magnésium de longueur **L= 5,1 cm**. Très rapidement on ferme le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre. On note régulièrement la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

Données : masse linéique du ruban de magnésium : $\rho = 1\text{g.m}^{-1}$.

masse molaire du magnésium : **M= 24,3 g.mol⁻¹**.

volume du ballon vide : **V₀ = 100 mL ; P_{atm} = 1,1 10⁵ Pa ; T= 293 K ; R= 8,31 S.I**

l'étude théorique de la réaction :

1. Déterminer les quantités de matière de chacun des deux réactifs à l'état initial.
2. Déterminer la valeur x_{MAX} de l'avancement maximal.
3. A l'instant initial, la pression dans le ballon est égale à la pression atmosphérique. Au fur et à mesure de la production de gaz la pression va augmenter. Son expression générale est **P= P_{atm} + P(H₂)** ou P(H₂) est la pression du dihydrogène occupant tout le volume disponible dans le ballon.
- Donner l'expression de la quantité de matière de dihydrogène produit en fonction de l'avancement x .
- En déduire l'expression de l'avancement x en fonction de la pression totale **P** des volumes **V₀**

et V , de la température T et de P_{atm} . On considère que H_2 se comporte comme un gaz parfait.

II) Suivi de la pression : les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

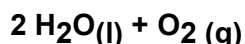
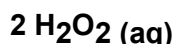
t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
P (10 ⁵ Pa)	1,1	1,13	1,24	1,34	1,41	1,48	1,54	1,6	1,65

1. Calculer les valeurs de l'avancement x de la réaction aux dates étudiées.
2. Représenter graphiquement l'évolution de l'avancement en fonction du temps.
3. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer graphiquement sa valeur.
4. Déterminer les valeurs des pressions P_{max} et $P_{1/2}$ respectivement pression maximale et pression au temps de demi-réaction.
5. Au bout de **80 s** peut-on dire que la réaction est terminée ? Justifier.
6. si on avait placé le ballon dans un cristalliseur d'eau chaude. la valeur du temps de demi-réaction aurait-elle été plus grande ou plus petite que dans l'expérience précédente ? Justifier.

Exercice n°6 : L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour des plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) intervient dans deux couples oxydant-réducteur : H_2O_2 (aq) / H_2O (l) et O_2 (g) / H_2O_2 (aq).

Le peroxyde d'hydrogène est capable dans certaines conditions de réagir sur lui-même c'est à dire de se dismuter selon l'équation de réaction suivante :



Réaction 1

Cette réaction est lente à température ordinaire mais sa vitesse peut être augmentée en présence d'un catalyseur.

Données :

Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$.

Partie 1 : Étude de la réaction de dismutation

1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.
2. Compléter le tableau d'évolution du système (page suivante).

Partie 2 : Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène

L'eau oxygénée du commerce se présente en flacons opaques afin d'éviter que la lumière favorise la transformation chimique précédente. Le flacon utilisé dans cette étude porte la mention suivante : eau oxygénée à 10 volumes. Cette indication est appelée le titre de l'eau oxygénée.

Par définition, le titre est le volume de dioxygène (exprimé en litres) libéré par un litre de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène suivant la réaction de dismutation dans les conditions normales de température et de pression (réaction 1). On considérera, en première approximation, que les conditions de l'expérience sont assimilables aux conditions normales.

Avant de réaliser le suivi cinétique de la réaction de dismutation, on désire vérifier l'indication donnée sur le flacon concernant le titre de l'eau oxygénée de la solution commerciale utilisée.

1. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.
 - a. Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène $V(O_2)$ serait libéré par un volume $V = 1,00 \text{ L}$ de la solution commerciale au cours de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène ?
 - b. Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.

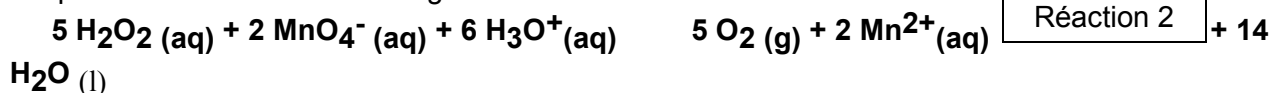
c. La transformation précédente étant considérée comme totale, vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée $[H_2O_2]_{th}$ de cette solution commerciale

(valeur théoriquement attendue) a pour valeur : $[H_2O_2]_{th} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Détermination de la valeur réelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Pour vérifier la valeur de la concentration précédente, on réalise le titrage d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$ et $O_2(g) / H_2O_2(aq)$. Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est $V_{eq} = 14,6 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



- L'ion permanganate $MnO_4^-(aq)$ donne une coloration **violette** aux solutions aqueuses qui le contiennent. Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?
- Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher $n_0(H_2O_2)$ et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence $n_{eq}(MnO_4^-)$?
- Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[H_2O_2]_{exp}$ en fonction de C_1 , V_0 et V_{eq} .
- Montrer que l'on a : $[H_2O_2]_{exp} = 7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Comparer à la valeur obtenue à la question 1.c. Les erreurs de manipulation mises à part, comment peut-on expliquer l'écart de concentration obtenu ?

Partie 3 : Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente mais qui peut être accélérée en utilisant par exemple des ions fer III ($Fe^{3+}(aq)$) présents dans une solution de chlorure de fer III. L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).

1. Donner la définition d'un catalyseur.

2. La transformation étudiée est catalysée par les ions fer III. On mélange **10,0 mL** de la solution commerciale d'eau oxygénée avec **85 mL** d'eau. À l'instant $t = 0 \text{ s}$, on introduit dans le système **5 mL** d'une solution de chlorure de **fer III**.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève **10,0 mL** du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le milieu réactionnel. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[H_2O_2]$ mol.L ⁻¹	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$

- Tracer sur une feuille de papier millimétré l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.

Échelles : en abscisses 2 cm pour 5 min
en ordonnées 2 cm pour $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

- b. En utilisant le tableau d'évolution du système proposé, exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
- c. La vitesse volumique v de la transformation chimique est définie comme étant le rapport de la dérivée de l'avancement $x(t)$ en fonction du temps par le volume V du système :

$v =$. En utilisant la relation obtenue à la question (b)., montrer que cette vitesse v peut être exprimée par la relation suivante :

$v =$.

- d. En s'aidant de la relation précédente et de la courbe d'évolution de la concentration en eau oxygénée en fonction du temps, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation chimique au cours du temps. Expliquer le raisonnement.
- e. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?
- f. Montrer que lorsque $t = t_{1/2}$ alors $[\text{H}_2\text{O}_2] =$ et en déduire graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.
- g. Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, comment aurait évolué le temps de demi-réaction ? Justifier.

Question (2, partie1) (tableau d'évolution du système).

Équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	$X = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{O}_2) = 0$
État en cours de transformation	$X(t)$			
État final	X_{max}			

*L'essentiel du cours*I. Définitions

Avancement maximal : c'est la valeur de l'avancement final si le système évolue jusqu'à la disparition totale du réactif limitant.

Réaction totale Réaction limitée

Si $x_{\max} = x_f$ Réaction totale

Si $x_f < x_{\max}$ Réaction limitée

Estérification Hydrolyse

Alcool + Acide Ester + Eau

- Etat d'équilibre : un système est dit en état d'équilibre lorsque ces grandeurs macroscopique (température, concentration, pression) restent constantes en dehors de toute intervention extérieure.

- Estérification : c'est la réaction d'un alcool avec un acide carboxylique, elle produit un ester et de l'eau.

- Hydrolyse : c'est la réaction entre un ester et de l'eau, elle produit de l'alcool et de l'acide carboxylique { elle est lente, limitée, athermique }

ces deux réactions sont inverses l'une de l'autre, qui se produisent simultanément et qui se limitent mutuellement pour aboutir à un état d'équilibre.

Equilibre dynamique

- 1ère cas : Lorsque on part d'un mélange formé seulement par l'alcool et l'acide.

Au début , $V_{\text{est mol}} > V_{\text{hyd mol}}$

Au cours du temps : $[R]_{\text{est}}$ diminue et $[R]_{\text{hyd}}$ augmente V_{est} augmente et V_{hyd} diminue jusqu'à $V_{\text{est mol}} = V_{\text{hyd mol}}$ $0 < V < V_0$ (continuité d'évolution mais avec les même vitesses d'ou la notion d'équilibre dynamique)

- 2ème cas Mélange : Ester + Eau

Au debut $V_{\text{hyd mol}} > V_{\text{est mol}}$

Au cours du temps : $[R]_{\text{hyd}}$ diminue et $[R]_{\text{est}}$ augmente

V_{hyd} diminue et V_{est} augmente

jusqu'à $V_{\text{hyd mol}} = V_{\text{est mol}}$ $0 < V < V_0$

3ème cas :

Mélange : Ester + Eau + Alcool + Acide.

On peut avoir soit :

*estérification spontanée

*hydrolyse spontanée

*équilibre dynamique

II Fonction des concentrations

Alcool + Acide Ester + Eau

$\alpha = \frac{[Ester]}{[Alcool][Acide]}$: (relative à l'estérification).

$\beta = \frac{[Alcool][Acide]}{[Ester][Eau]}$: relative à l'hydrolyse

$\alpha \cdot \beta = 1$

A l'équilibre dynamique la fonction des concentrations tend vers une constante K appelée constante d'équilibre qui ne dépend que de la température

*Alcool I : $K=4$

*Alcool II : $K=2,25$

Condition d'évolution spontanée

$<K$ $=K$ $>K$

Esteri. Spon hydrolyse spont
eq..dy

Généralisation :



= : sans unité

=K

doit augm état doit diminuer
d'équilibre

* Pour L'équilibre ionique de l'eau

=

$eq = Ke$, à $25^{\circ}C$, $Ke = 10^{-14}$

à $75^{\circ}C$, $Ke = 20 \cdot 10^{-14}$

Exercices à résoudreExercice n°1:**Données** : masses atomiques molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{H}=1$; $\text{C}=12$; $\text{O}=16$.masse volumique du propan-1-ol : $0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

On étudie la cinétique de formation d'un ester à partir d'**acide éthanoïque et de propan-1-ol**. On maintient à la température constante, sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3... 7 contenant chacun un mélange de **0,5 mol** d'acide éthanoïque et de **0,5 mol de propan-1-ol**. Ces tubes sont tous préparés à l'instant $t=0$ et on dose **d'heure en heure** l'acide restant dans le mélange ; on peut en déduire la quantité d'ester restant dans le mélange. A $t=1$ heure, dosage du tube n°1 ; à $t=2$ heure, dosage du tube n°2 ,....

1. La réaction d'estérification :

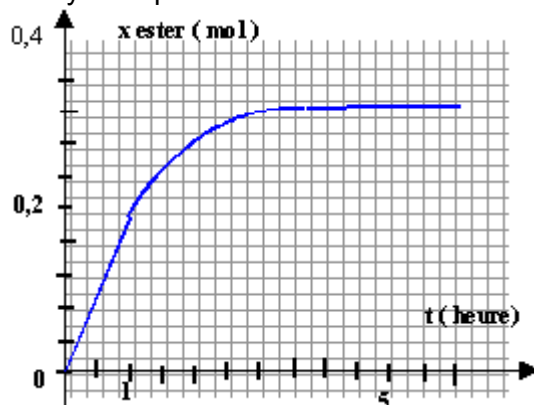
a- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

b- On dispose d'un flacon de **propan-1-ol pur**. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

c- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date t en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

2. Titrage de l'acide restant : à la date t considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir **100 mL** de solution. On en prélève **5 mL** que l'on verse dans un bêcher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $\mathbf{C_B = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bêcher puis dans les **100 mL** de départ.

Pour l'erlenmeyer n°1 , le volume de la solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de **14,2 mL**. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

3. Cinétique de la réaction d'estérification : le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers a permis de tracer la courbe suivante :

L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière x d'ester formé.

a- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminer l'avancement maximal x_m

ainsi que l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$. Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement de la réaction.

b- Rappeler l'expression de la vitesse volumique v d'une réaction. Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ? Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

c- Calculer la constante d'équilibre k' de cette réaction d'estérification.

d- Pour déplacer l'équilibre, on ajoute une mole d'acide éthanoïque supplémentaire. Calculer la fonction des concentration et déterminer le sens d'évolution du système.

En déduire les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du rendement de la réaction.

Exercice n°2:

On étudie la cinétique de la formation du méthanoate de propyle à partir d'un acide A et d'un alcool B. On maintient à température constante sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3... contenant un mélange de $n_{(A)0} = 3,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide A et $n_{(B)0} = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'alcool B. Ces erlenmeyers sont tous préparés à la date $t=0$ et on dose, d'heure en heure, l'acide A restant dans le mélange. Le titrage de l'acide restant est réalisé par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'instant $t_1 = 1$ heure on dose l'erlenmeyer 1, à $t_2 = 2$ heures, on dose l'erlenmeyer 2...

1. Réaction d'estérification : en utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'acide A et l'alcool B (équation 1).

2. Titrage de l'acide restant : Pour l'erlenmeyer n°1, le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est $V_{1,E} = 22,5 \text{ mL}$. En déduire la quantité de matière d'acide n_{A1} restant dans l'erlenmeyer à la date t_1 . Justifier. Faire l'application numérique.

3. Cinétique de la réaction d'estérification : Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système (équation 1). L'ester est noté E.

- Calculer l'avancement x_1 à la date t_1 et en déduire la composition (en mol) du mélange à cette date.

- Déterminer l'avancement maximal de cette réaction.

4. Le titrage de l'acide restant dans les autres erlenmeyer donne les résultats suivants :

t (en h)	2	3	4	5	6	7
x(en mol)	1,20 10^{-2}	1,41 10^{-2}	1,53 10^{-2}	1,60 10^{-2}	1,60 10^{-2}	1,60 10^{-2}

Définir puis calculer le rendement de la réaction d'estérification .

Exercice n°3:

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

On étudie la réaction entre l'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ et un alcool de formule C_3H_8O qui peut être soit le **propan-1-ol** (primaire) soit le **propan-2-ol** (secondaire) .

1. Le mélange initial ($t_0 = 0 \text{ h}$) est formé de $m_1 = 180 \text{ g}$ d'acide pur de masse volumique $\rho_1 = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ et de $m_2 = 180 \text{ g}$ d'alcool de masse volumique $\rho_2 = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

a. Calculer le nombre de mole de l'acide et de l'alcool à la date t_0 .

b. Vérifier que le volume du mélange est $V = 396 \text{ cm}^3$.

2. à la date $t_1=3h$,on prélève un volume $V_1=6,6 ml$ du mélange que l'on dose par une solution de soude de concentration molaire $C_b=2 mol.L^{-1}$. L'équivalence est obtenu pour un volume de soude versé $V_b=10 ml$.
 - a. Montrer que le nombre de mole d'ester formé à la date $t_1=3h$ dans le mélange de volume V est $n_E=1,8 moles$.
 - b. En déduire la concentration de chaque constituant du mélange à cette date.
 - c. Calculer la valeur de la fonction π des concentrations à la date t_1 .
3. l'équilibre dynamique est atteint à la date $t_2= 8h$.
 - a. quel est le nom de l'alcool utilisé sachant que la constante d'équilibre K de la réaction d'estérification est égale à 4 si l'alcool est primaire et $2,25$ si l'alcool est secondaire .
 - b. Calculer la composition du mélange à l'équilibre dynamique .
 - c. Le système étant en état d'équilibre dynamique . A un instant t_3 , on y ajoute simultanément (en même temps) $0,5 mol$ d'acide et n_0 mol d'eau .
 Quel doit être la valeur de n_0 , pour que la composition du nouvel mélange reste inchangée pour t_3 .

Exercice n°4:

La constante d'équilibre de la réaction d'estérification d'un alcool primaire est $K=4$.
 On mélange à $t=0s$ dans un récipient $0,5mol$ d'un alcool primaire et $0,5 mol$ d'un acide carboxylique : On dose l'acide restant à des dates t_1, t_2 et t_3 , on obtient le tableau suivant :

Date :t (heure)	2	2,5	3
Nombre de mol d'acide restant : n(mol)	0,24	0,195	1/6

1. Rappeler les caractères de la réaction d'estérification .
2. Déterminer la vitesse moyenne de la réaction entre les dates $t_0=0$ et $t_1=2h$.
3. a- Calculer la composition du mélange à la date $t_2=2,5h$.Le système est-il en équilibre à cette date ? justifier .
 b- Si non. Trouver la composition du mélange à l'équilibre . En déduire la vitesse instantanée de la réaction à la date $t_3= 3h$.
4. Le système étant en équilibre , on y introduit $0,1mol$ d'eau . Dans quel sens évolue le système ? justifier .
5. La constante d'équilibre varie -t-elle si on fait varier la température ? justifier.

Exercice n°5 :

On réalise l'estérification de l'acide méthanoïque (A) avec le propan-2-ol (B) ,il se forme de l'ester (E) et de l'eau.

1. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant les formules semi-développées.
2. On prépare trois mélanges M_1, M_2 et M_3 formés à $t=0$ de n mol de (A) et n mol de (B).
 - a. A l'instant $t=0$, on dose le mélange M_1 par une solution (S) de soude de concentration $C=0,5 mol L^{-1}$. Le volume nécessaire pour obtenir l'équivalence est $V_1=16cm^3$. Calculer n .

- b. A la date t_2 on dose le mélange M_2 . On obtient $V_2 = 7,2 \text{ cm}^3$. Déterminer alors la composition du mélange M_2 . Montrer que l'équilibre dynamique n'est pas atteint, sachant que la constante d'équilibre de cette réaction d'estérification est $K = 2,25$.
 - c. Lorsque l'équilibre dynamique est atteint, on dose le mélange (M_3) par la solution (S). Quel est le volume V_3 de (S) nécessaire pour obtenir l'équivalence ?
3. On part d'un mélange formé de 1 mol de (A), 1 mol de (B) ; 0,4 mol de E et 0,4 mol d'eau.
 - a. Quel est le sens d'évolution spontanée de ce mélange .
 - b. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre .
 4. On part cette fois d'un mélange de n_0 mol de (E) et 1,2 mol d'eau . A l'équilibre il reste 0,8 mol de (E) . Calculer n_0 et déduire le pourcentage d'ester hydrolysé.

Exercice n°6 :

Pour réaliser l'hydrolyse du méthanoate de propyle à 100°C , on mélange 1,5 mol de cet ester avec 1 mol d'eau en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

La constante d'équilibre de cette hydrolyse est $K = 0,25$.

1.
 - a. Ecrire, en formule semi-développés, l'équation de la réaction d'hydrolyse. Donner les noms des corps formés.
 - b. Préciser le rôle de l'acide sulfurique ? La réaction serait-elle possible en absence de cet acide.
2. Après une heure, un dosage préalable montre qu'il s'est formé 0,2 mol d'acide. Le mélange est-il en équilibre ? Dans quel sens va-t-il évoluer ?
3. Après 3 heures le nombre de moles d'acide cesse d'augmenter.
 - a. Interpréter.
 - b. Déterminer la composition du mélange à cet instant.
 - c. Quel volume V_B de solution de soude de concentration molaire $C_B = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il utiliser pour doser l'acide présent à cette date ?

L'essentiel du cours

- Loi de modération relative à la concentration : a température et pression constantes, toute augmentation de la concentration de l'un des constituants du mélange (liquide ou gaz) à l'équilibre fait déplacé l'équilibre dans le sens qui tend a consommer ce constituant.
 - Réaction exothermique : la température du mélange réactionnel augmente.
 - Réaction endothermique : la température du mélange réactionnel diminue.
 - Réaction athermique : la température reste constante
- Pour les équilibres chimiques si l'une des réactions est exothermique l'autre sens est endothermique.

• Loi de modération relative à la température : pour tout le système chimique fermé, en équilibre dynamique et a pression constante, l'élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

L'élévation de la température favorise la réaction endothermique.

La diminution de la température favorise la réaction exothermique.

Remarques

- Un système fermé veut dire pas d'échange de matière avec l'extérieur
- Dans le cas d'une réaction athermique la variation de la température n'a pas d'effet sur l'équilibre.
- La pression n'a d'effet que sur les équilibres gazeux.

Loi de modération relative à la pression :

pour un système chimique fermé en état d'équilibre dynamique et à température constante, une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de mole total gazeux.

- Enoncé de la loi de modération : pour un système en état d'équilibre dynamique, toute modification de l'un des facteurs d'équilibre (concentration, température, pression) déplace celui-ci dans le sens qui tend à modérer (réduire, atténuer) cette modification.

Remarques

- Dans certain cas, la pression n'est pas un facteur d'équilibre car le nombre de mole totale gazeux est constant.

Exemple : $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

* Coefficient de dissociation :

, α

* composition centésimale

%R =

Exercices à résoudreExercice n°1:

On considère la réaction chimique suivante qui aboutit à un état d'équilibre dynamique :



1. Pour quoi l'équilibre chimique est dit dynamique?
2. l'équation précédente décrit l'équilibre chimique entre le tetraoxyde de diazote N_2O_4 qui est un gaz incolore et le dioxyde d'azote NO_2 qui est un gaz brun foncé .
 - a- dans un récipient de forme cylindrique fermé de volume $V=2,15\text{L}$,parfaitement vide ,et à 25°C , on introduit initialement $0,05$ mol de N_2O_4 . Préciser comment évolue la coloration du contenu du récipient ? justifier .
 - b- A l'équilibre , il reste $0,04$ mol de N_2O_4 .Vérifier que la constante d'équilibre à 25°C relative à ce système est $K= 4,65 \cdot 10^{-3}$.
3. Le système étant en équilibre , on réalise l'une des expériences suivantes :
 - a- **Expérience N° 1** : On maintient la température constante à 25°C et le volume à $2,15\text{L}$ et on ajoute $0,02$ mol de NO_2 .
 - Justifier sans calcul le sens d'évolution du système ?
 - Déterminer **en mol** la nouvelle composition du système une fois un nouvel état d'équilibre s'établit .
 - b- **Expérience N° 2** : Le récipient est muni d'un piston qui nous permet dans cette expérience de réaliser une variation de volume à température constante à 25°C . Suite à cette variation , la coloration brune s'intensifie brusquement puis s'affaiblie .
 - S'agit-t-il d'une augmentation ou diminution de volume ?quel est le facteur d'équilibre mis en jeu dans cette expérience ?
 - En s'aidant de la loi de modération expliquer brièvement ces observations .
 - c- **Expérience N° 3** : On maintient le volume $V=2,15\text{L}$, le système étant en équilibre à 25°C . A une date t_0 On **abaisse la température** ,une étude expérimentale adéquate permet de tracer les diagrammes ci-dessous :

$$n(\text{NO}_2)=f(t) \text{ et } n(\text{N}_2\text{O}_4)=g(t)]$$
 - En se servant des courbes dans quel sens s'est déplacé l'équilibre suite à cette perturbation .
 - Quel est le caractère énergétique de la réaction directe.

Nombre de mol (en mol)
de NO_2 et de N_2O_4

—
—
—

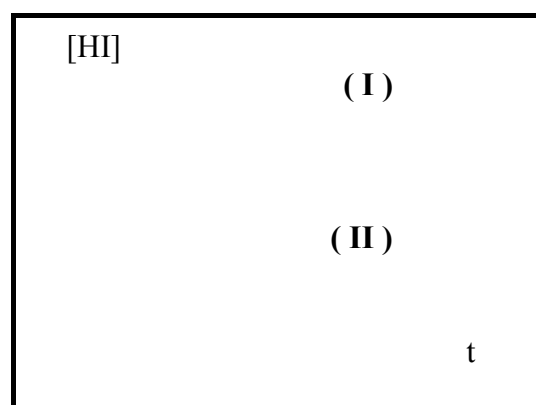
temps

Exercice n°2:

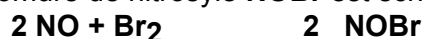
On considère deux récipients **A** et **B** de même volume **V**, renfermant chacun un mélange initial de **2 moles** de dihydrogène (**H₂**) et **2 moles** de diiode **I₂**. Il s'établit l'équilibre suivant :



- On place le récipient **A** dans une étuve à **T₁=427°C**. La constante d'équilibre a pour valeur **K₁=49**.
 - Dresser le tableau d'avancement de la réaction .
 - Calculer la composition du mélange à l'équilibre.
 - La température étant maintenue constante, quel est l'effet d'une augmentation de pression sur cet équilibre ? Justifier la réponse.
- On place le récipient **B** dans une étuve à **T₂=527°C**. La constante d'équilibre a pour valeur **K₂=36**.
 - Dans quel sens sera déplacé l'équilibre quand la température augmente ?
 - Que peut-on conclure quant au caractère énergétique des deux réactions associées aux sens (1) et (2)? Justifier la réponse.
 - Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.
- Le graphe ci-contre rassemble 2 courbes (I) et (II) représentant les variations de **[HI]** en fonction du temps dans chacun de ces récipients. Attribuer, en le justifiant, à chaque récipient la courbe qui lui correspond.

Exercice n°3:

La synthèse du bromure de nitrosyle **NOBr** est schématisée par l'équation suivante :



Tous les corps mis en jeu sont à l'état gazeux

- Dans une enceinte de volume **V=15L**, on introduit **0,6 mol** de monoxyde d'azote **NO** et **0,3 mol** de dibrome **Br₂**. A la température **T₁=700°C**, le système aboutit à un équilibre chimique tel que le nombre total de moles gazeuses serait égal à **0,85 mol**.
 - Dresser le tableau d'avancement de la réaction .
 - Chercher la composition molaire du mélange à l'équilibre .
 - Calculer la constante d'équilibre **K₁** à la température **T₁**.
- A la température **T₂=800°C**, un nouvel état d'équilibre s'établit et la nouvelle composition du mélange gazeux est la suivante : **0,32 mol** de **NO** ; **0,16 mol** de **Br₂** et **0,28 mol** de **NOBr**. Sachant que le volume et la pression sont maintenus constants :
 - Dans quel sens a évolué le système chimique précédent pour aboutir à ce nouvel état d'équilibre ?
 - Préciser le caractère énergétique de la synthèse de **NOBr** ? Justifier.
 - Calculer la valeur de la constante d'équilibre **K₂** à la température **T₂**.

3. Le mélange gazeux étant en équilibre à **800°C** , Quel est l'influence sur la composition du mélange à l'équilibre et sur la valeur de la constante d'équilibre :
- D'une addition de **0,1 mol** de **NO** (à volume et pression constants) .
 - D'une augmentation de la pression du mélange . Justifier .

Exercice n°4:

La dissociation de l'ammoniac NH_3 aboutit à un équilibre chimique dont l'équation est :



Dans une enceinte de volume $V = 27\text{L}$,on introduit à température T_1 ,**2 mol** d'ammoniac . Lorsque l'équilibre s'établit , le nombre de moles de diazote N_2 formé est $x_{\text{éq}}$.

- Déterminer , en fonction de $x_{\text{éq}}$, la composition du mélange à l'équilibre .
- En déduire l'expression de la constante d'équilibre K_1 , relative à la dissociation de l'ammoniac , en fonction de $x_{\text{éq}}$ et V .
- La limite de la réaction en pourcentage d'ammoniac dissocié est $L = 60\%$. Calculer $x_{\text{éq}}$ et déduire la valeur de K_1 .

On donne :

- L'étude expérimentale de cette réaction à une température T_2 supérieure à T_1 , montre que la limite de la réaction en pourcentage d'ammoniac dissocié augmente .
 - Déduire le caractère énergétique de la réaction de dissociation de l'ammoniac .
 - Quel est l'effet d'une élévation de la température sur la valeur de K ?
- En agissant sur la pression, à une température constante ,on constate que la limite de la réaction , en pourcentage d'ammoniac dissocié , augmente .
A-t-on augmenté ou diminué la pression ?justifier la réponse.

Exercice n°5

On peut caractériser les ions fer III par la coloration rouge sang de l'ion FeSCN^{2+} que l'on obtient lorsqu'on ajoute une solution de thiocyanate de potassium KSCN à une solution d'ion fer (III).

- Ecrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.
- Exprimer la constante d'équilibre K associée à cette équation.
- On ajoute à **100 mL** d'une solution Fe^{3+} (aq) de concentration molaire $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, **0,001 mol d'ion SCN^-** (aq) (sans variation sensible du volume). Déterminer la quantité d'ion Fe^{3+} (aq) de la solution dans l'état d'équilibre sachant que $K = 160$.
- Calculer le taux d'avancement final et conclure.

DEVOIR DE CONTRÔLE N°1

L'épreuve comporte un exercice de chimie et deux exercices de physique répartis sur **4 pages** numérotées de 1/4 à 4/4.

La page 4/4, à remplir et à remettre avec la copie.

Chimie : Cinétique chimique

Physique : Dipôle RC.

Chimie. (7points).

Données : couples d'oxydoréduction : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$, I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sur les ions iodure I^- . On mélange dans un bêcher, **40,0 mL** d'une solution d'iodure de potassium de concentration

$C_1 = 0,600 \text{ mol.L}^{-1}$ et **20,0 mL** d'une solution de peroxodisulfate de potassium de concentration

$C_2 = 0,120 \text{ mol.L}^{-1}$. À l'instant $t_0 = 0$, on répartit ce mélange équitablement dans **3** tubes à essais.

- Le tube n°1 est maintenu à température ambiante.

- Le tube n°2 est placé dans un bain marie à la température de **40 °C**.

- Dans le tube n°3, on ajoute **20 mL** d'eau distillée, il est ensuite maintenu, comme le tube n°1, à la température ambiante.

1) Écrire les demi-équations électroniques relatives aux deux couples $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$, I_2 / I^- et établir l'équation de la réaction des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ sur les ions iodure I^- .

2) Déterminer les quantités de matière des réactifs mis en présence dans chaque tube à essais.

3) Dresser le tableau d'avancement de la réaction qui se déroule dans les tubes à essais. Quel est le réactif limitant ? Quelle est la quantité maximale de diiode qui peut être formée ?

4) À la date $t_1 = 15 \text{ min}$, on verse le contenu de chaque tube dans **3** erlenmeyers contenant de l'eau glacée. On dose le diiode formé dans chaque expérience avec une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_3 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon. Le volume versé à l'équivalence est noté dans le tableau suivant.

Expérience	1 (tube 1)	2 (tube 2)	3
Volume équivalent (mL)	6,20	8,00	4,00

a. Pourquoi utilise-t-on de l'eau glacée dans l'erlenmeyer avant le dosage ?

b. Quel est le rôle de l'empois d'amidon dans le dosage.

c. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

d. Pour chacune des trois expériences calculer :

- la quantité de matière de diiode formée.
- La vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_0=0s$ et t_1 et Conclure .

e. définir la vitesse volumique instantanée d'une réaction et déduire sa valeur pour l'expérience 2 à la date 15 minute.

f. Que représente, l'instant $t_1 = 15 \text{ min}$ dans le cas de l'expérience 3 ? Justifier votre réponse. _

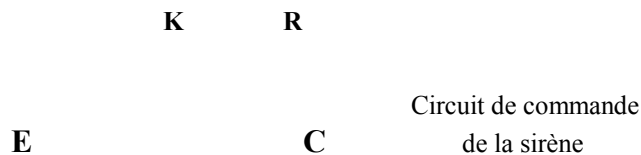
Quel intérêt apporte la connaissance de t_1 .

Physique :

Exercice n°1 : (3 points) fonctionnement simplifié d'une alarme d'appartement

Après avoir mis sous tension l'alarme d'un appartement, il faut pouvoir disposer d'une durée suffisante pour sortir sans la déclencher. Pour cela certains dispositifs utilisent la charge et la décharge d'un condensateur. Le circuit est alimenté par une batterie d'accumulateurs de force électromotrice (f.e.m.)

E. Le schéma simplifié de l'alarme est le suivant.



$$R = 47 \text{ K}\Omega, C = 1,1 \cdot 10^3 \mu\text{F}, E = 9\text{V}$$

La mise sous tension de l'alarme correspond à la fermeture de l'interrupteur (K). Le circuit de commande de la sirène est tel qu'à la fermeture de la porte de l'appartement, le condensateur est mis en court-circuit (ses armatures sont alors reliées par un fil conducteur non représenté sur le schéma).

1. Étude de la charge du condensateur dans le circuit RC

Pour étudier la charge du condensateur de capacité C , l'élève visualise la tension $u_{AB} = f(t)$ à ses bornes à l'aide d'une interface reliée à un ordinateur. Le circuit de commande de la sirène n'est pas relié au condensateur lors de cette expérience. L'acquisition commence lors de la fermeture de l'interrupteur (K), le condensateur étant préalablement déchargé. L'élève obtient la courbe $u_{AB} = f(t)$ de la **figure 1 de la page à remettre**.

a. En utilisant une méthode au choix, déterminer, à partir de la courbe $u_{AB} = f(t)$, la constante de temps τ de ce circuit. La construction qui permet sa détermination doit figurer sur la courbe.

b. Donner l'expression de la constante de temps τ en fonction des caractéristiques du circuit et vérifier par le calcul la valeur trouvée à la question précédente.

2. Déclenchement de l'alarme

a. Ce circuit commande une sirène qui se déclenche dès que la tension aux bornes du condensateur atteint la valeur de **8 V**. À l'aide de la courbe $u_{AB} = f(t)$ donnée, déterminer la durée θ dont dispose l'habitant pour quitter l'appartement et fermer la porte, en indiquant clairement cette durée sur le graphe.

b. Expliquer pourquoi le fait de fermer la porte empêche l'alarme de se déclencher.

Exercice n°2 : (10 points)

1ère partie.

Evaluation

Physique- Chimie

On réalise le circuit ci -dessous constitué d'un générateur de **courant** permettant une charge à **intensité constante** ,d'un condensateur **C** ,d' un resistor **R** et d'un commutateur **K**. Ce montage permet de charger et de décharger le condensateur.

1. a. Pour chacune des deux opérations , quelle doit être la position du commutateur **K**.

b. Sur la **figure 2** de la **page à remettre** , on a proposé les deux graphes (**A**) et (**B**). Préciser le quel correspond à la charge du condensateur .

2. Sachant que la charge du condensateur dure $t = 40 \text{ s}$ et que l'intensité du courant à pour valeur $I = 10 \mu\text{A}$.

a. Quelle est la valeur de la charge maximale acquise par **C** ?

b. Déduire la valeur de la capacité **C** du condensateur.

c. Sachant que le condensateur est plan est que l'épaisseur du diélectrique séparant ces armatures est $e = 0,1 \text{ mm}$ et que la surface en regard vaut $S = 1 \text{ cm}^2$. Calculer la permittivité du diélectrique.

3. Quelle est la valeur de l'énergie dissipée par effet joule dans la résistance pendant la décharge .

2ème partie.

A fin d'étudier différemment la charge et la décharge du condensateur **C** , On remplace le montage précédent par le circuit de la figure ci contre .

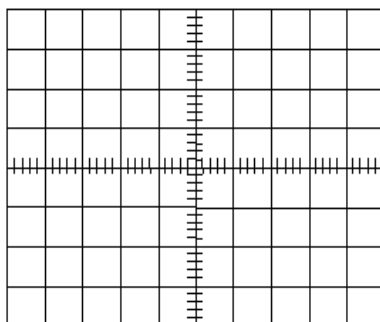
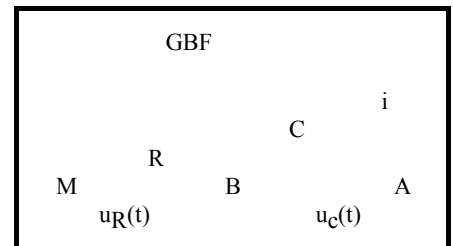
Sur l'écran d'un oscilloscope ,on observe simultanément la tension aux bornes de la résistance $R = 100 \Omega$ (voie Y) et la tension aux bornes du condensateur (voie X). L'entrée **Y** de l'oscilloscope est inversée.

1. Préciser laquelle des deux tensions permet de connaître les variations de l'intensité du courant en fonction du temps .

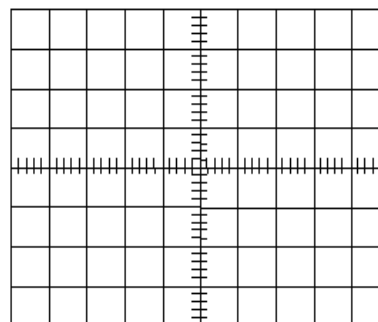
2. Compléter le schéma de la **Figure 3** de la **page à remettre** ,en indiquant

les connexions à réaliser avec l'oscilloscope.

3. a. Identifier les deux courbes représentées ci dessous .



Courbe 1



Courbe 2

b. Les sensibilités choisies pour la base de temps et pour la sensibilité verticale de chaque voie sont respectivement 10 ms/div et 2 V/div .

- Calculer la constante de temps du dipôle RC . En déduire la valeur de **C**.
- Calculer l'amplitude U_0 et la fréquence **f** de la tension délivrée par le **GBF**.

3. Lors de la décharge du condensateur à travers la résistance R .

a. Etablir l'équation différentielle relative à u_C

b. Vérifier que l'expression $u_C(t) = 6 e^{-\alpha t}$ est solution de cette équation différentielle, si on choisit correctement α . Calculer α .

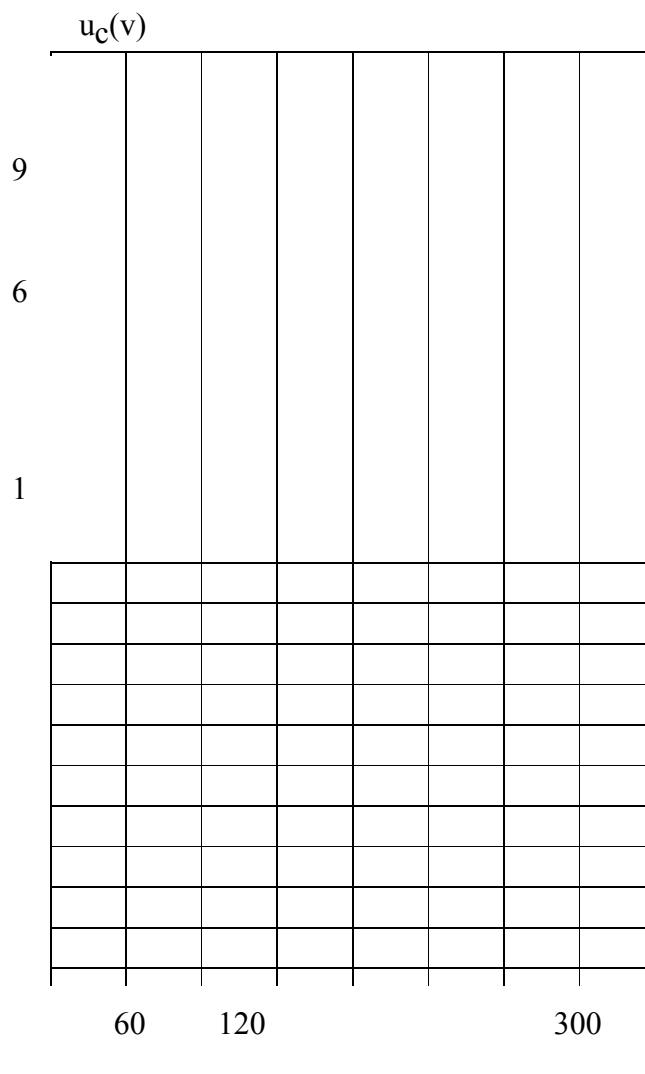
Evaluation

Physique- Chimie

- c. Dédurre l'expression $i(t)$ de l'intensité du courant en fonction du temps.
4. Pour les mêmes réglages du **GBF** et de l'oscilloscope on augmente la valeur de la résistance **R**.
- a. Les grandeurs U_0 et I_{\max} sont elles modifiées ? si oui dans quel sens ; si non ,pourquoi .
- b. Représenter sur la **figure 4** de la page à remettre la nouvelle allure de la tension aux bornes du condensateur **C** dans chacun des deux cas suivants :
- On augmente légèrement **R** par exemple $R=150\Omega$.
 - On augmente notablement **R** par exemple $R=1500\Omega$.

A remettre avec la copie

Nom et prénom :Classe :.....



Evaluation

Physique- Chimie

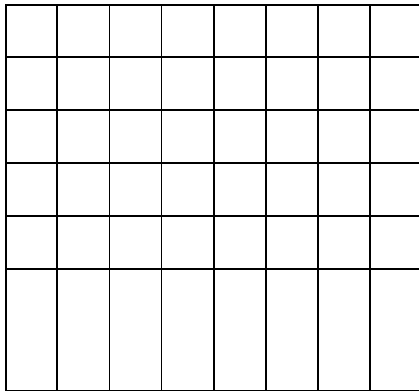
t en s

Figure1

u_C en V

3

1



Courbe A

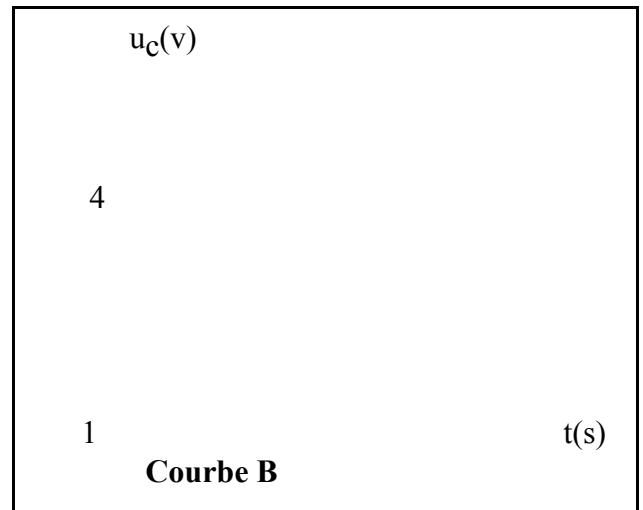


Figure2

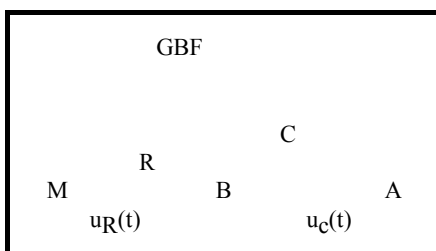


Figure 3

Time/div

V/div

X

Y

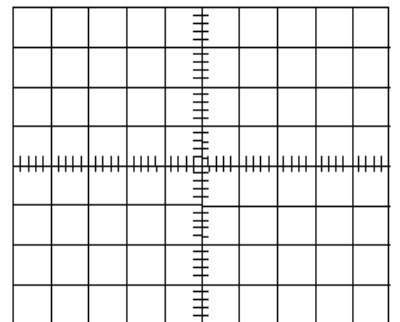


Figure 4

DEVOIR DE SYNTHÈSE N°1

L'épreuve comporte deux exercices de chimie et 3 exercices de physique répartis sur 4 pages .

La 4^{ème} page , à remplir et à remettre avec la copie.

Chimie : Cinétique chimique
Equilibre chimique

Physique : Dipôles RC et RL.
Oscillations électriques

Chimie. (7points).**Exercice n°1 : (4 points)**

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde de dihydrogène H_2O_2 .

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation est :



Pour étudier l'avancement de la réaction ,on dose le diiode formé à l'aide d'une solution **S** de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$). L'équation qui symbolise le dosage du diiode est :



Dans un bêcher on introduit un volume $V_1=40 \text{ cm}^3$ d'une solution d'iodure de potassium **KI** de concentration molaire $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, un excès d'ions hydronium H_3O^+ , un peu d'empois d'amidon qui donne une coloration bleue d'es qu'il apparaît des traces de diiode . A l'aide d'une burette graduée on ajoute $V_0=0,5 \text{ cm}^3$ de la solution **S** de thiosulfate de sodium de concentration $C_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'instant $t=0 \text{ s}$,on ajoute un volume $V_2=10 \text{ cm}^3$ d'une solution de peroxyde de dihydrogène H_2O_2 de concentration $C_2 = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ et on déclenche le chronomètre .Ensuite on note la durée t_p au bout de la quelle apparaît une coloration bleue dans la solution ,a cet instant on ajoute de nouveau au mélange un volume $V_0=0,5 \text{ cm}^3$ de la solution **S** . On trace la courbe représentant les variations de l'avancement x de la réaction en fonction du temps .(Voir document 1 page 4).

1) Expliquer pourquoi la couleur bleue n'apparaît pas à l'instant de date $t=0s$.

2) a- Montrer que l'avancement de la réaction s'écrit $x = p C_0 V_0$ (Ou' p représente le nombre d'ajout du volume V_0).

b- A quel instant de date t le volume de thiosulfate de sodium ajouté est $V=2 \text{ cm}^3$.

3) a- Définir la vitesse instantanée d'une réaction .

b- Peut -on parler de vitesse volumique instantanée dans ces conditions ? Justifier.

c- Déterminer la vitesse de la réaction à l'instant $t_1=10 \text{ min}$ puis à l'instant $t_2=50 \text{ min}$.

d- Comment varie cette vitesse au cours du temps ? quel est le facteur cinétique qui intervient .

4) En utilisant le tableau descriptif d'évolution du système .déterminer l'avancement maximal de la réaction. En déduire graphiquement le temps de demi réaction.

Exercice n°2 : (3 points)

La constante d'équilibre de la réaction d'estérification d'un alcool primaire est $K=4$.

On mélange à $t=0s$ dans un bêcher 1 mole d'acide et 3 moles d'alcool primaire .

1) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

2) Déterminer l'avancement final de la réaction puis calculer le taux d'avancement final .

3) Combien faut-il ajouter d'acide à ce mélange pour avoir un taux d'avancement final égale à .

Quelle est la composition du nouvel équilibre .

4) On ajoute simultanément 1 mol d'eau et 1mol d'alcool au mélange obtenu du 2^{ème} équilibre .Le système restera t-il en équilibre ? si non , dans quel sens va t-il évolué.

Physique :

Exercice n°1 : (3 points)

texte : Un flash électronique d'appareil photo est alimenté par deux piles de 1,5 V. Un oscillateur basse tension transforme le courant continu en courant alternatif . Un petit transformateur dont le bobinage primaire constitue l'inductance de ce circuit oscillant élève la tension qui ensuite est redressée au moyen d'une diode. Cette tension redressée permet de charger un condensateur de capacité $C= 150 \text{ F}$ (+ ou - 10%) à une tension $U=33 \text{ V}$.

1) Etude du flash :

- a- Donner l'expression de l'énergie électrique E_C stockée dans le condensateur de ce flash lorsqu'il est chargé. calculer sa valeur numérique.
- b- La décharge rapide dans la lampe à éclats provoque un éclair d'une durée d'environ une milliseconde. Quelle est la valeur numérique de la puissance électrique P_e consommée par cet éclair ?
- c- Pour quelle raison doit-on élever la tension avant de l'appliquer, une fois redressée, aux bornes du condensateur ?

2) Etude expérimentale du circuit RC : Pour vérifier la valeur de la capacité C de ce condensateur, un élève a réalisé le montage suivant. La résistance R a une grande valeur et le générateur de tension continue a pour force électromotrice $E = 12 \text{ V}$. A la date $t = 0$, il ferme le circuit et note les intensités au cours du temps. Il dressera le tableau ce

A	E						
t(s)	0	10	20	35	50	60	70
i(μA)	54	40,6	30,6	20	13,1	9,8	7,3

- a- Sachant que le condensateur est déchargé à $t=0$, déterminer la valeur de la résistance R .
- b- Montrer que $u_{AB}=E-u_{BN}$
- c- Calculer la valeur de i lorsque le condensateur à acquis 63% de sa charge maximale.
- d- En déduire la valeur de la capacité C de ce condensateur. Ce résultat vous semble t'il conforme aux indications du fabricant ?

Exercice n°2 : (4 points)

On considère une bobine **B** sans noyau ,d'inductance $L=400\text{mH}$ et de résistance r .

- 1)La bobine B étant branchée aux bornes d'un galvanomètre ,on approche le pole nord d'un aimant droit de l'une des deux faces de la bobine B, le galvanomètre indique le passage d'un courant i qui s'annule dès que l'aimant s'arrête.
 - a. Expliquer le fait observer.
 - b. Enoncer la loi de Lenz.
 - c. Compléter le schéma du document 2 En indiquant le sens du courant induit et le sens de déplacement de l'aimant.
- 2) On considère l'association en série de la bobine B avec un resistor de résistance $R =200\Omega$. La tension u aux bornes de l'association est telle que :

- $u=0v$,pour $t < 0s$.
- $u=U=15v$,pour $t \geq 0s$.

a) En précisant les conventions d'orientation choisies ,établir l'équation différentielle vérifiée par

l'intensité du courant dans le circuit pour $t \geq 0s$.

b) Vérifier quelle admet des solutions de la forme .

c) En étudiant le cas ou $t=0s$, déterminer l'expression de A .

d) Le document 3 représente les variations au cours du temps de l'intensité du courant dans l'association . déterminer la valeur de l'intensité du courant lorsque le régime permanent s'établi. En déduire la valeur de la résistance r de la bobine B.

e) Déterminer graphiquement la date à laquelle l'intensité atteint **63%** de sa valeur maximale. Vérifier que cette date est égale à la valeur de la constante de temps du circuit définie par $\tau =$ et montrer que ce rapport s'exprime en seconde.

f) Quelle est la valeur de l'énergie emmagasinée par la bobine à la fin du régime transitoire.

g) Expliquer comment on pourra expérimentalement mettre en évidence que la bobine a emmagasinée de l'énergie.

Exercice n°3 : (6points)

On réalise le montage expérimentale ci-contre

K_1 A K

Données :

C est un condensateur de capacité $C= 1 \text{ F}$.

G u_c C (a) B

G est un générateur idéal de f.e.m $E=10V$

R_0 est un résistor de résistance R_0 .

R_0 R

R est un résistor de résistance variable.

B est une bobine d'inductance L et de résistance r.

I) K_2 est ouvert et K_1 est fermé.

Après une brève durée la plaque (a) porte la charge maximale Q_0 . Calculer Q_0 .

II) On ouvre K_1 et on ferme K_2 à une date $t_0=0s$

1) On règle $R=0\Omega$. A laide d'un système d'acquisition adéquat ,nous obtenons la courbe représentant les variations de la tension $u_c(t)$ entre les bornes du condensateur en fonction du temps (document 4) . Cette courbe montre que le circuit est le siège d'oscillations faiblement amorties .

a- Montrer que $u_c(t)$ est solution de l'équation différentielle :

$$+ \quad + \quad =0 \quad \text{avec}$$

b- Déduire a partir du document 4 la valeur moyenne de la pseudo période **T** de la décharge oscillante .

c- Calculer la valeur de l'inductance **L** de la bobine ,en admettant que la pseudo-période **T** est donnée par la même expression que la période propre du circuit (r,L,C) non amortis.

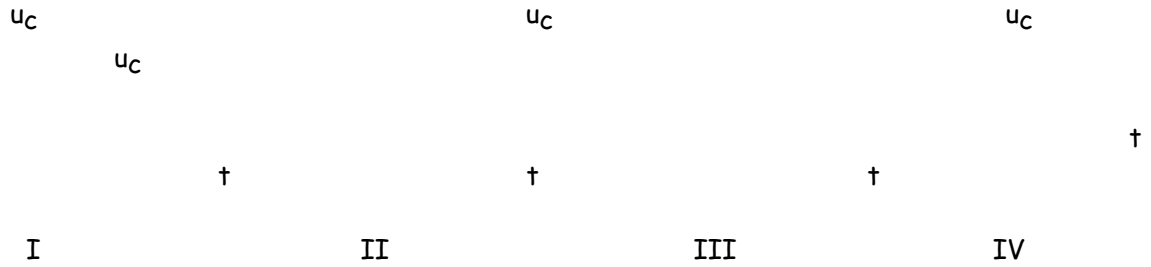
d- Calculer la perte d'énergie par effet joule subie par le circuit (r,L,C) entre **t=0** et **t = $10^{-3}s$** .

2) R_0 . On à représenté ci-dessous ,dans un ordre quelconque et à la même échelle les variations de $u_c(t)$ obtenues pour des différentes valeurs de la résistance **R** ,telle que $R_1 < R_2 < R_3 < R_4$.

Evaluation

Physique- Chimie

Préciser à quelle valeur de R correspond chaque diagramme ? Comment peut-on nommer les différents régimes observés sachant que l'un des régimes, que l'on précisera correspond au retour le plus rapide à l'état d'équilibre .

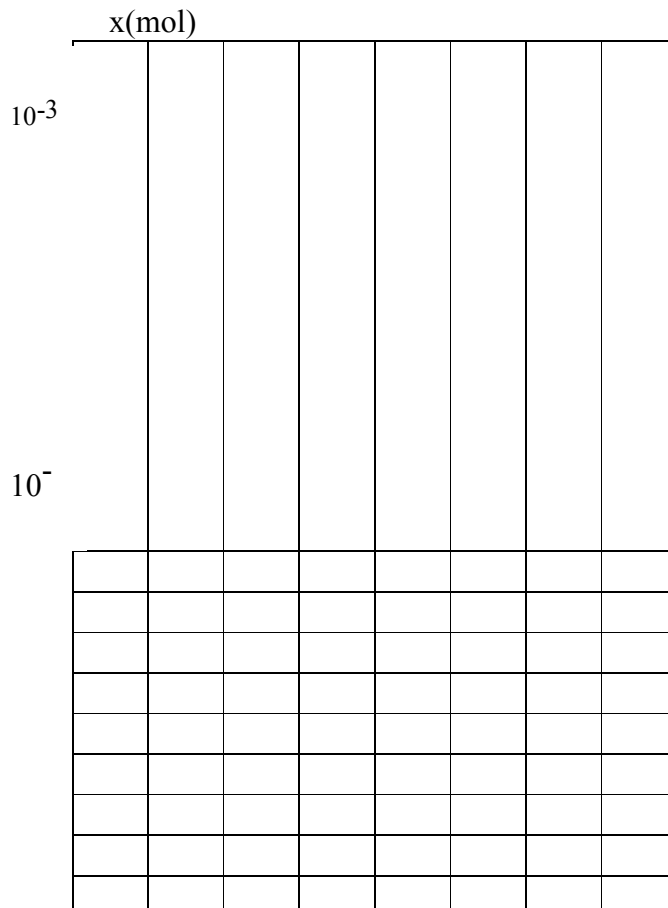


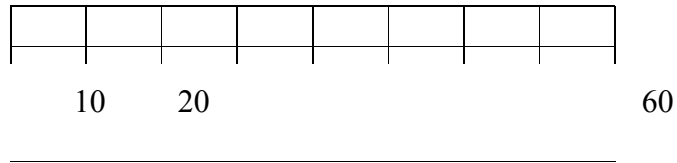
3) On prend $R=0 \Omega$ et la bobine est supposée purement inductive.

- a- Déduire l'équation différentielle régissant l'évolution de la tension $u_c(t)$.
- b- Quelle relation doit lier la période propre T_0 , C et L pour que la solution de cette équation différentielle soit $u_c(t) = U_{cmax} \sin(\quad)$.
- c- déterminer les valeurs de la tension maximale U_{cmax} et de la phase initiale .
- d- Dessiner qualitativement sur le document 5 ce que l'on observerait sur l'écran d'un oscilloscope branché aux bornes du condensateur .
- e- Donner une interprétation énergétique du phénomène.

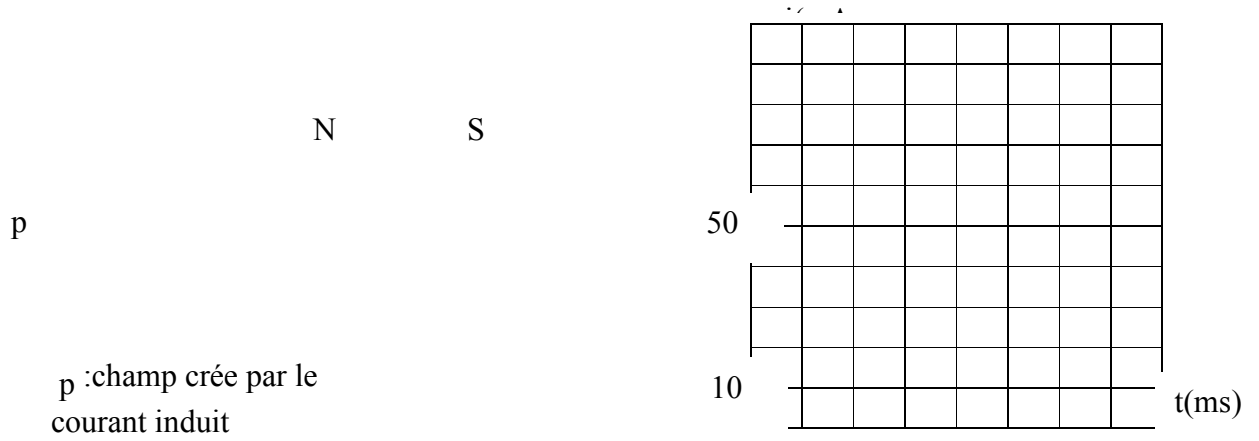
A remettre avec la copie

Nom et prénom : Classe :





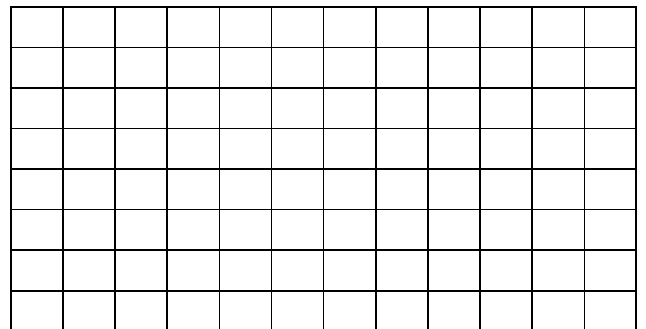
Document 1



Document 2

u_c en volt
10

Document 3



1,5 t(s)

$10^{-3}s$

DEVOIR DE CONTRÔLE N°2

Evaluation

Physique- Chimie

L'épreuve comporte deux exercices de chimie et deux exercices de physique répartis sur **4 pages** .

La 4^{ème} page , à remplir et à remettre avec la copie.

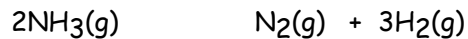
Chimie : Loi de modération
Les réactions acide-base

Physique : Les oscillateurs.
mécaniques -électriques

Chimie. (7points).

Exercice n°1 : (4 points) .

On considère l'équation de la réaction de dissociation de l'ammoniac :



Dans un tube de volume $V=0,1\text{L}$,on introduit ,à une température T et à une pression P , n_0 moles de NH_3 .

1. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
2. a- Donner l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction en fonction de n_0, V et x_f .
b- Donner l'expression du taux d'avancement final en fonction de x_f et n_0 .
c- En déduire que $K =$.
d- Sachant que $K=16$ et $=0,5$,calculer n_0 .
3. la pression étant maintenue constante , le taux d'avancement final devient $=0,8$ à une température $T' > T$.
a- Dans quel sens l'équilibre s'est-il déplacé ,lorsque la température augmente de T à T' ?
b- Préciser en le justifiant le caractère énergétique de la réaction de dissociation de l'ammoniac.
c- Le mélange gazeux étant en équilibre à la température T' maintenue constante ,on le comprime .
Comment varie alors le taux d'avancement final et la constante d'équilibre K ? Justifier.

Exercice n°2 : (3 points)

On donne $K_e=10^{-14}$.

1. Définir un acide et une base selon la théorie de Bronsted .
2. On considère les deux couples acide-base suivant à 25°C .
...../ CH_3COO^- . $pK_{a1}=4,8$.
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ /..... . $K_{b2}=5.10^{-4}$.
Compléter les couples précédents et comparer la force de leur forme acide.
3. On fait réagir $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ sur CH_3COO^- .
a- Ecrire l'équation de la réaction.
b- Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction de pK_{a2}, pK_{b1} et pK_e puis calculer sa valeur.
c- La réaction dans le sens inverse est-elle pratiquement totale ou limitée ? Justifier.

Physique :

Exercice n°1 : (5 points)

A) Les frottements sont supposées négligeables .

On considère l'oscillateur représenté ci-contre, formé par un ressort R de

R

C

Raideur $K=20\text{N.m}^{-1}$ et un corps C supposé ponctuel de masse $m=200\text{g}$.

On écarte le corps(C) de sa position d'équilibre O , jusqu'à le point M_0

x'

O

x

D'abscisse x_0 ($x_0 < 0$), puis on le libère à la date $t_0=0\text{s}$ sans vitesse initiale.

Evaluation

Physique- Chimie

1. Etablir l'équation différentielle du mouvement du corps **C** et en déduire la nature de son mouvement.
2. Calculer la période **T₀** des oscillations de **C**.
- 3.
4. Exprimer l'énergie potentielle **E_p** du système { R, C } en fonction du temps. E_p(J)
5. On donne la courbe E_p en fonction du temps . 1,6 10⁻²
 - a- Comparer la période **T** des variations de **E_p** et la période propre **T₀** des oscillations de **C**.
 - b- Déterminer L'amplitude **X_m** des oscillations de **C** et écrire l'équation horaire de son mouvement. 0 t(s)

B) Les frottements ne sont plus négligeables .

Dans cette partie le corps (C) est soumis à une force de frottement de type visqueux , .

(h est une constante positive).

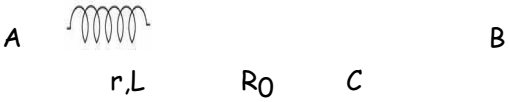
1. Etablir l'équation différentielle du mouvement du corps C .
2. Montrer que l'énergie mécanique de l'oscillateur diminue au cours du mouvement de C.
3. Sur la figure 1 de la page à remettre ,on a porté dans un ordre quelconque et à la même échelle 4 enregistrements mécaniques ,traduisant les variations de x(t) , avec $h_1 < h_2 < h_3 < h_4$, ainsi qu'un tableau incomplète.

Compléter le tableau ,on précisera à quelle valeur h_i correspond chaque enregistrement ainsi que le nom du type de mouvement sachant que l'un de ces diagrammes correspond au retour le plus rapide de (C) vers son état d'équilibre .

Exercice n°2 : (8 points)

Une portion de circuit AB comporte en série un resistor de résistance **R₀ = 20Ω** ,une bobine de résistance **r=10 Ω** et d'inductance **L=4.10⁻² H** et un condensateur de capacité **C=16μF** .

Dans tout l'exercice cette portion est excitée par un générateur BF qui délivre une tension sinusoïdale $u=U \sin w_e t$ avec **U=12V** et **w_e** réglable.

1. Pour une valeur w₁ de la pulsation w_e l'intensité efficace prend sa valeur maximale I₁. A  B
 - a- Montrer que la valeur de l'impédance électrique de la portion AB est **Z₁=30 Ω**.
 - b- Calculer **w₁** et **I₁**.
 - c- Y-a-t-il phénomène de surtension ? justifier .
 - d- Etablir les expressions des tensions u_c(t) et u_b(t) respectivement aux bornes du condensateur et de la bobine.
 - e- On observe sur un oscilloscope bicourbe les tensions u(t) sur la **voie X** et u_c(t) sur la **voie Y**. Compléter le schéma de la figure 2 de la page a remettre en indiquant les éléments de la portion du circuit AB et les connexions aux bornes de l'oscilloscope permettant cette visualisation .

2. On règle la pulsation w_e à une valeur w₂ ,le décalage horaire entre les courbes u(t) et u_c(t) devient

$$\Delta t < \quad . \text{ avec } T_2 =$$

Evaluation

Physique- Chimie

- a- Montrer que le circuit est capacitif.
- b- L'intensité efficace du courant est $I_2=0,32A$. Calculer l'impédance Z_2 de la portion AB et déduire que ω_2 est égale à 10^3 rad.s^{-1} .
- c- Calculer le facteur de puissance de la portion AB et établir l'expression de $u_{R0}(t)$.
- d- Calculer la puissance moyenne consommée par AB pendant une période.
- e- Sur la **figure 3 de la page a remettre** on à représenter les deux vecteurs de Fresnel correspondants aux impédances Z_2 et $R+r$. Compléter à l'échelle cette construction en traçant les vecteurs relatifs aux impédances $Z_c =$ et $Z_L = L\omega_2$.

A remettre avec la copie

Nom et prénom :Classe :

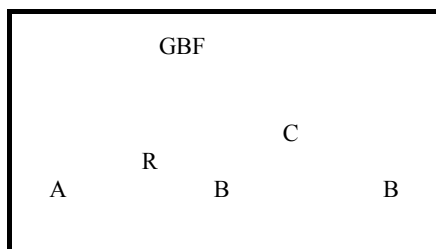
	hi (i = 1,2,3,4)	Nature du mouvement
Enregistrement n°1		
Enregistrement n°2		
Enregistrement n°3		
Enregistrement n°4		

x x x x

t t t
Enregistrement 3 Enregistrement 4

^t Enregistrement 1 Enregistrement 2

Figure1



Time/div
 V/div
 X Y

Figure2

+

Echelle : 1cm

$Z = \dots\dots\dots$

$Z = \dots\dots\dots$

Figure3