

### SERIE N°: 01 (La cinétique chimique)

#### Exercice 1 :

L'ammoniac peut s'oxyder, l'équation stœchiométrique de la réaction peut s'écrire :  
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

Si, à un moment donné, l'ammoniac disparaît à la vitesse de  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

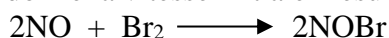
-A quelle vitesse de dioxygène disparaît-il ?

-A quelle vitesse l'eau se forme-t-elle ?

-Quelle est, à ce moment, la vitesse de réaction.

#### Exercice 2 :

Le tableau ci-dessous donne la vitesse initiale mesurée à  $273^\circ\text{C}$ , pour la réaction :



Dans quatre expériences où on a fait varier la concentration initiale des réactifs. Quels sont les ordres partiels par rapport à NO et à  $\text{Br}_2$  ? Quelle est la valeur du coefficient de vitesse ?

Expérience	1	2	3	4
$[\text{NO}]_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	0,10	0,10	0,20	0,30
$[\text{Br}_2]_0 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	0,10	0,20	0,10	0,10
$v_0 \text{ (mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	12	24	48	108

#### Exercice 3 :

Voici la réaction d'oxydoréduction :  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

On évalue le temps de demi-réaction  $T_{1/2}$  pour différentes concentrations initiales :

Expérience	$[\text{Fe}^{3+}]_0 \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$[\text{Sn}^{2+}]_0 \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	$T_{1/2} \text{ (s)}$
1	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
2	1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	300
4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	150

1- Ecrire la loi de vitesse.

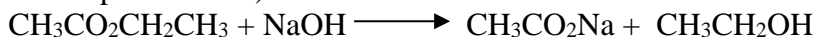
2- Déterminez l'ordre partiel par rapport aux deux ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

3- Déterminez l'ordre global de la réaction.

4- Donnez l'expression de la constante de vitesse en fonction de  $T_{1/2}$ .

#### Exercice 4 :

L'acétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (un ester) réagit en solution avec la soude (réaction de saponification) selon le bilan :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, en mesurant à divers instants la concentration de l'ester (par dosage de NaOH restante), on a trouvé les résultats suivant avec  $[\text{ester}]_0 = [\text{NaOH}]_0 = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  :

t (min)	0	10	20	30	40	60	120
$[\text{ester}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

-Quelle est l'ordre global de la réaction ? Peut-on déduire de ce résultat les ordres partiels par rapport aux deux réactifs.

-Quelle est la valeur de sa constante de vitesse ? Quelle est sa vitesse initiale ?

-Combien de temps faudra-t-il pour que l'ester soit saponifié 90% ?

-Calculer le temps de demi-réaction  $T_{1/2}$ .



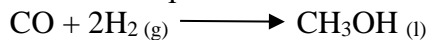
**SERIE N°: 02 (Thermodynamique chimique)**

**Exercice 1 :**

Pour la réaction :  $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$   
 On a :  $\Delta H^\circ_R = -91,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$  (pour une mole de  $N_2$ ). Calculer  $Q_v$  à 298 K  
 ( $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

**Exercice 2 :**

Déterminez l'enthalpie standard de la réaction de synthèse du méthanol :



Les données :

$$\Delta H^\circ_f(CH_3OH) = -239 \text{ K J.mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_f(CO) = -110 \text{ K J.mol}^{-1}, \quad \Delta H^\circ_f(H_2) = 0.$$

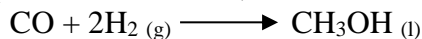
**Exercice 3:**

Même exercice N°02 en utilisant les données suivantes :

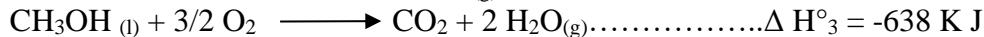
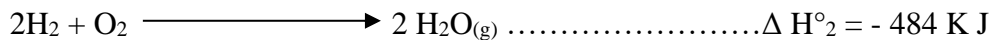
liaison	C=O	H-H	C-H	C-O	O-H
$\Delta H^\circ$ (K J.mol <sup>-1</sup> )	- 1080	- 436	- 415	- 350	- 463

**Exercice 4 :**

Pour déterminer indirectement les enthalpies de réaction on utilise souvent comme donnée les enthalpies de combustion, déterminez l'enthalpie de la réaction de synthèse du méthanol :

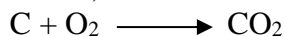


En utilisant les données suivantes :



**Exercice 5 :**

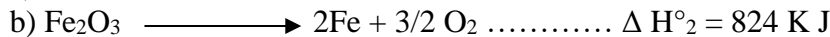
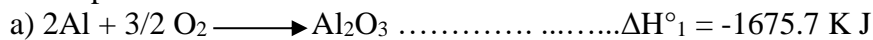
Quelle est l'enthalpie de formation de  $CO_2$  à la température de 1000 K, On donne  $\Delta H_f(CO_2)$  à 298 K =  $-393,5 \text{ K J.mol}^{-1}$  :



On donne :  $C_p = 8,5, 29,4, 37,1 \text{ J.K}^{-1}$  pour C,  $O_2$  et  $CO_2$

**Exercice 6 :**

Déterminez la variation d'entropie  $\Delta S^\circ_R$  des deux réactions suivantes à 298 K. Ces réactions peuvent être spontanées :

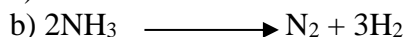
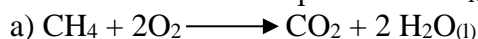


Les données :

	$Al_2O_3$	Al	$O_2$	Fe	$Fe_2O_3$
$S^\circ$ (J. K <sup>-1</sup> )	50,9	28,3	20,5	27,3	87,4

**Exercice 7 :**

Discutez de la « possibilité thermodynamique » des réactions suivantes en références à la valeur de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^\circ_R$  pour chacune d'elles :



	$H_2O$	$CO_2$	$CH_4$	$NH_3$	$O_2$	$N_2$	$H_2$
$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	-237,2	-394,4	-50,8	-16,5	0	0	0

**SERIE N°: 03 (Equilibre acido-basique + pH)**

**Exercice N°01 :**

1- Dans la liste suivante, identifiez les acides selon la définition de Bronsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse : NaOH, ClCH<sub>2</sub>COOH, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CaO, HF.

2- Dans la liste suivante, identifiez les bases selon la définition de Bronsted. Pour ceux-ci, écrivez les équations des réactions avec l'eau au sein de la solution aqueuse : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HNO<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S.

**Exercice N°02 :**

1- Soient les couples HF/F<sup>-</sup> (pKa= 3,2) et HCN/CN<sup>-</sup> (pKa= 9,2). Quel est l'acide le plus fort ? Quelle est la base la plus forte ?

2- Sachant que HCOOH est un acide plus fort que CH<sub>3</sub>COOH, on peut affirmer que :

a- Ka (CH<sub>3</sub>COOH) < Ka (HCOOH)

b- pKa (CH<sub>3</sub>COOH) > pKa (HCOOH)

c- Ka (CH<sub>3</sub>COOH) > Ka (HCOOH)

Ces propositions sont-elles vraies ou fausses?

**Exercice N°03 :**

1- Calculez le pH d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 1,2.10<sup>-2</sup> M.

2- Calculez le pH d'une solution de soude (NaOH) de concentration 1,2. 10<sup>-2</sup> M.

3- On considère une solution d'hydroxyde de Baryum Ba(OH)<sub>2</sub> dont le pH est 12,7. Quelle est la molarité de cette base forte ?

**Exercice N°04 :**

Deux solutions d'acide chlorhydrique et d'acide propionique (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH: acide faible), ont le même pH. 15 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude 10<sup>-2</sup> M est nécessaire pour neutraliser 200 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide chlorhydrique alors qu'il faut 40 cm<sup>3</sup> de cette solution de soude pour neutraliser 10cm<sup>3</sup> de la solution d'acide propionique.

Calculez : -Le pH commun aux deux solutions.

-La molarité de chaque solution.

-La constante d'acidité de l'acide propionique.

**Exercice N°05 :**

Le pH du sang humain est voisin de 7,4 et l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est constitué par le mélange tampon H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

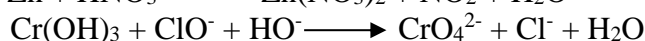
Sachant que la première constante de dissociation de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est égale à 4,32. 10<sup>-7</sup>.

-Calculez le rapport H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> existant dans le sang.

### SERIE N°: 04 (Equilibre oxydo-réduction)

#### Exercice N°01 :

1- Ecrivez les équations stœchiométriques des réactions suivantes, en utilisant les degrés d'oxydation :  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



2- Ecrivez les demi-réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction pour chaque équilibre.

#### Exercice N°02:

Une grenaille d'aluminium (Al) est introduite dans une solution d'acide chlorhydrique,  $\text{H}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  de volume  $V = 25 \text{ mL}$  et de concentration  $C = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Des ions d'aluminium (III)  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$  se forment et du dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  se dégage.

1- Ecrivez les demi-équations redox.

2- Ecrivez l'équation de la réaction globale.

3- Déterminez la masse  $m$  d'aluminium que la solution acide peut oxyder.

4- Quel est le volume de  $\text{H}_2(\text{g})$  alors dégagé?

On donne :  $M_{\text{Al}} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $V_m$  (volume molaire) = 24 L

#### Exercice N°03:

Une solution d'acide chlorhydrique attaque le zinc avec dégagement de dihydrogène, mais n'attaque pas le cuivre, qui est pourtant aussi un métal. D'autre part, l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  attaque ces deux métaux, mais avec un dégagement de  $\text{NO}$  et non de dihydrogène. Comment expliquer ces différences de comportement.

- Ecrivez les demi-réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction dans ces cas. On donne :  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ ;  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34$ ;  $E^\circ_{\text{H}^+/2\text{H}_2} = 0$ ;  $E^\circ_{\text{HNO}_3/\text{NO}} = 0,96 \text{ V}$

#### Exercice N°04 :

On réalise la pile suivante :

Comportement A : un fil d'aluminium est plongé dans une solution de chlorure d'aluminium 0,1M.

Comportement B : un fil de cadmium est plongé dans une solution de chlorure de cadmium 0,1M.

1- Schématisez cette pile. Quelle sont les électrodes négative et positive de cette pile ?

2- Ecrivez la réaction liée à chaque électrode ainsi que la réaction globale lorsque la pile fonctionne spontanément

3- Calculez la force électrochimique de la pile.

4- Déterminez le rapport des concentrations des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  lorsque la pile cesse de fonctionner. On donne :  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V/ENH}$ ,  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V/ENH}$

**SERIE N°: 05 (Equilibre de précipitation: solubilité)**

**Exercice N°01:**

- 1- La solubilité de l'iodure d'argent AgI est  $9,17 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  à une certaine température. Calculez sa solubilité en  $\text{g.L}^{-1}$  et son produit de solubilité.
- 2- Déterminez la solubilité en  $\text{mol.L}^{-1}$  et en  $\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Cu(OH)}_2$  avec  $K_s = 5,6 \cdot 10^{-20}$
- 3- De ces deux hydroxydes  $\text{Zn(OH)}_2$  et  $\text{Al(OH)}_3$ , quel est le plus soluble dans l'eau ?  
On donne :  $K_s (\text{Zn(OH)}_2) = 1 \cdot 10^{-17}$  et  $K_s (\text{Al(OH)}_3) = 3,7 \cdot 10^{-15}$

**Exercice N°02:**

- Quelle est la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de chlorure de baryum  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ? On donne  $K_s (\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$ .
- Quelle est la quantité maximale (en grammes) de sulfate de baryum qui peut se dissoudre dans 1 L de sulfate de sodium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

**Exercice N°03:**

- Le pH d'une solution saturée de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  est égal à 12,8. Calculez le produit de solubilité  $K_s$  de cet hydroxyde à la même température.

**Exercice N°04:**

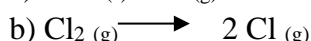
- On répartit dans 3 béchers une solution saturée de  $\text{KClO}_4$ .
- a) dans le 1<sup>er</sup>, on ajoute un peu de solution aqueuse d'acide  $\text{HClO}_4$ .
  - b) dans le 2<sup>ème</sup>, on verse un peu de solution de chlorure de potassium  $\text{KCl}$ .
  - c) dans le 3<sup>ème</sup>, on met un peu de solution de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- Prévoir ce qui va se passer dans ces 3 béchers et expliquez les réponses.



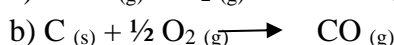
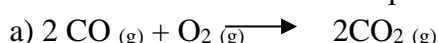
**SERIE N°: 06 (Les équilibres chimiques)**

**Exercice 1 :**

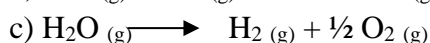
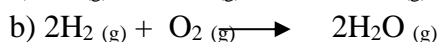
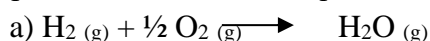
1) Combien y a-t-il de phases dans chacun des deux systèmes ?



2) Exprimer la loi d'action de masse pour chacun des équilibres :



3) Comparer les constantes d'équilibre  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  des équilibres respectifs.



**Exercice 2 :**

Compléter les équilibres à «  $t_{\text{equi}}$  », en utilisant  $\alpha$  coefficient de dissociation :

1)	$\text{NH}_3 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	$n_T$
$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \\ t_{\text{eq}} \end{array} \right.$	$\begin{array}{ccc} n & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots \end{array}$	$\begin{array}{l} \dots \\ \dots \end{array}$
2)	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_2$	$n_T$
$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \\ t_{\text{eq}} \end{array} \right.$	$\begin{array}{ccc} n & m & 0 \\ \dots & \dots & \dots \end{array}$	$\begin{array}{l} \dots \\ \dots \end{array}$

**Exercice 3:**

On considère l'équilibre :  $\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g) Ethane} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g) éthylène} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

$K_p = 0,051$  à 900 K et  $K_P = 0,34$  à 1000 K

1) Quel est l'effet de la température sur l'équilibre.

2) Dans un récipient maintenu à 900 K, on introduit de l'éthane pur. Quelle sera la pression partielle de  $\text{H}_2$  à l'équilibre, si la pression totale est (1 atm).

3) Quelle sera  $P_{\text{H}_2}$  à l'équilibre, si on porte la température du récipient à 1000 K ( $P_T=1$  atm)

**Exercice 4 :**

On à l'équilibre :  $\text{CH}_4 \text{ (g)} \longrightarrow \text{C (s)} + 2 \text{H}_2 \text{ (g)}$

Dans un récipient de volume V maintenu à 500°C, on introduit une mole de  $\text{CH}_4 \text{ (g)}$ . Quelle est le nombre de moles de  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  à l'équilibre, Sachant que la pression total du mélange à l'équilibre vaut 1,4 atm. On donne  $K_P = 0,42$  à 500°C.