

## Série chimie (cinétique –équilibre- loi de modération)

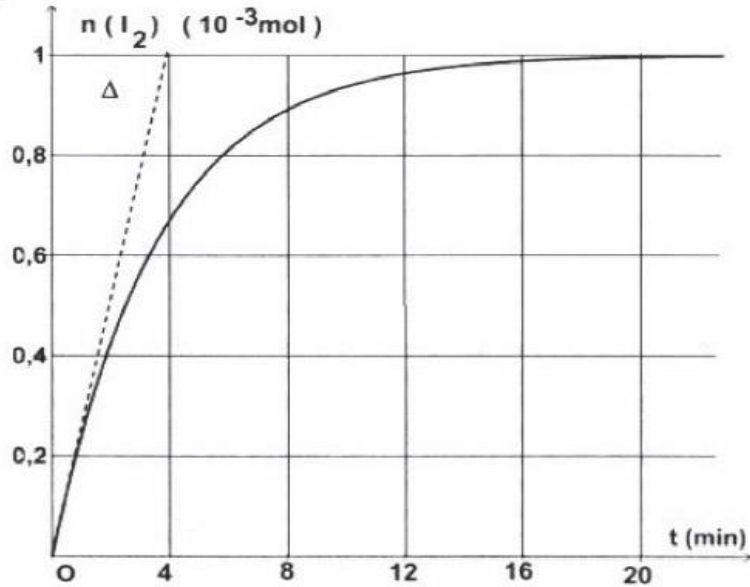
### Exercice n°1 :

On mélange une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_1$  et de volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  avec une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et de volume  $V_2 = 10 \text{ mL}$ . Il se produit alors la réaction totale d'équation :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ .

#### Exercice n°2 :

Dans le but de faire une étude cinétique de cette réaction, on déclenche un chronomètre juste à l'instant où on réalise le mélange et on fait régulièrement des dosages du diiode  $I_2$  formé, ce qui a permis de tracer la courbe de la figure ci-contre.

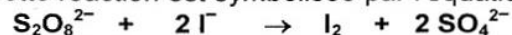
1. Déterminer en quantités de matière, la composition du système à l'état final, en fonction de l'avancement final  $x_f$  de la réaction.
2. a) Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final  $x_f$ .  
b) Montrer que l'iodure de potassium ne peut pas être le réactif limitant.  
c) Calculer la concentration  $C_1$ .
3. a) Définir la vitesse de la réaction.  
b) Déterminer graphiquement l'instant où cette vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.



$\Delta$ : tangente à la courbe à  $t = 0$

### Exercice n°2 :

L'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t = 0 \text{ s}$ , un volume  $V_1 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode  $I_2$  au cours du temps.

- 1) Déterminer les quantités initiales des ions  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange, notées respectivement  $n_{01}$  et  $n_{02}$ .
- 2) a- Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.  
b- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.  
c- En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_m$  de la réaction.
- 3) Les résultats expérimentaux obtenus pendant les cinquante premières minutes ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps :  $x = f(t)$ . (Fig.1).  
a- Montrer, à l'aide du graphique, qu'à l'instant  $t_1 = 30 \text{ min}$ , la réaction n'est pas terminée.  
b- Donner la composition du système chimique à l'instant  $t_1 = 30 \text{ min}$ .  
c- Déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0 \text{ s}$ .

- 4) On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $C'_1 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Préciser en le justifiant, si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :

- la vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0 \text{ s}$ ,
- l'avancement maximal de la réaction.

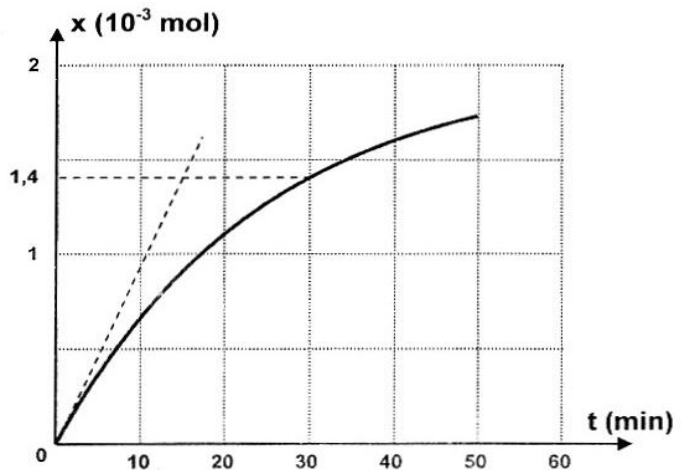


Fig.1

### Exercice n°3 :

En voulant préparer au laboratoire un ester (E), on procède comme suit : on réalise un mélange de **0,2 mol** de propan-1-ol et de **0,5 mol** d'acide méthanoïque et on lui ajoute avec précaution quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Puis, on divise le mélange en petits volumes égaux que l'on verse dans une série de tubes à essais identiques. Par la suite, on ferme chaque tube par un bouchon troué muni d'un tube effilé. Juste après, à un instant  $t_0$  choisi comme origine des temps ( $t_0 = 0$ ), on plonge tous les tubes dans un bain-marie maintenu à une température égale à **80°C** et on suit l'évolution du système par des dosages successifs de l'acide restant dans les différents tubes dégagés du bain-marie à des instants convenablement choisis. Les mesures faites ont permis de tracer la courbe (E) représentant l'évolution du nombre  $n$  de moles d'ester (E) au cours du temps (Fig.1).

1. Préciser le rôle :
  - a) de l'acide sulfurique concentré ajouté au mélange,
  - b) du tube effilé.
2. Déterminer graphiquement le nombre de moles d'ester obtenu à la fin de la réaction.
3. a) Relever du graphique (E) deux propriétés caractéristiques de la réaction d'estérification. Justifier la réponse.  
b) Calculer sa constante d'équilibre.

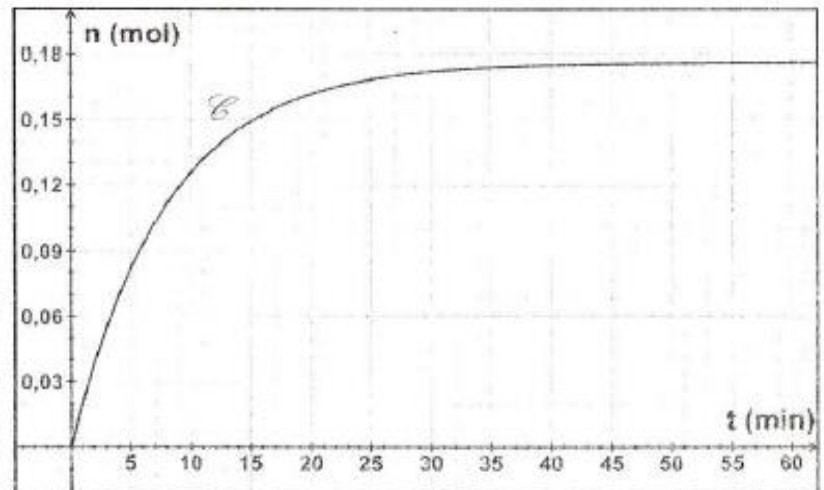


Fig.1

4. Afin de modifier le nombre de moles d'ester (E) obtenues à l'équilibre, un groupe d'élèves propose d'agir sur le nombre de gouttes d'acide sulfurique concentré à ajouter au mélange initial, tandis qu'un autre groupe opte pour la modification de la quantité d'acide méthanoïque à mélanger avec les **0,2 mol** de propan-1-ol.

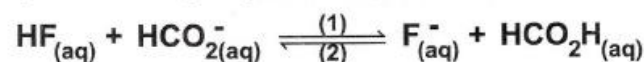
Préciser en le justifiant :

- a) la proposition convenable,
- b) le sens de la modification à faire si l'on désire aboutir à une augmentation du nombre de moles d'ester (E).

### Exercice n°4 :

A **25°C**, on mélange dans un bécher, un volume  $V_1 = 60 \text{ mL}$  d'une solution de fluorure d'hydrogène **HF** de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  d'une solution de méthanoate de sodium **HCO<sub>2</sub>Na** de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

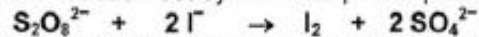
Le système aboutit à l'équilibre chimique symbolisé par :



- 1.a) Déterminer la concentration initiale du mélange en **HF** et en **HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>**.  
b) Donner l'expression de la fonction des concentrations  $\pi$  relative à la réaction (1).  
c) En déduire le sens d'évolution du système, à partir de l'état initial.
- 2.a) Déterminer l'avancement volumique maximal  $y_m$  de la réaction (1) et préciser en le justifiant, le réactif limitant.  
b) Déterminer la constante d'équilibre **K** sachant que l'avancement volumique de la réaction (1) à l'équilibre est  $y_f = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
3. Le système considéré est à l'état d'équilibre ; on ajoute au mélange un volume  $V'_1 = 2 \text{ mL}$  de la solution de fluorure d'hydrogène **HF**.
  - a) Préciser en le justifiant, le sens d'évolution du système.
  - b) Déterminer la composition molaire du système à l'équilibre.

### Exercice n°5 :

L'oxydation des ions iodure  $I^-$  par les ions peroxodisulfate  $S_2O_8^{2-}$  est une réaction chimique lente et totale. Cette réaction est symbolisée par l'équation suivante :



Dans un bécher, on mélange, à l'instant  $t = 0$  s, un volume  $V_1 = 40$  mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire  $C_1 = 0,20$  mol.L<sup>-1</sup>, avec un volume  $V_2 = 40$  mL d'une solution aqueuse de peroxodisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration molaire  $C_2 = 0,05$  mol.L<sup>-1</sup>. Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode  $I_2$  au cours du temps.

1) Déterminer les quantités initiales des ions  $I^-$  et  $S_2O_8^{2-}$  dans le mélange, notées respectivement  $n_{01}$  et  $n_{02}$ .

2) a- Dresser le tableau d'avancement du système chimique contenu dans le bécher.

b- Préciser, en le justifiant, le réactif limitant.

c- En déduire la valeur de l'avancement maximal  $x_m$  de la réaction.

3) Les résultats expérimentaux obtenus pendant les cinquante premières minutes ont permis de tracer la courbe d'évolution de l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps :  $x = f(t)$ . (Fig.1).

a- Montrer, à l'aide du graphique, qu'à l'instant  $t_1 = 30$  min, la réaction n'est pas terminée.

b- Donner la composition du système chimique à l'instant  $t_1 = 30$  min.

c- Déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0$  s.

4) On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire  $C'_1 = 0,40$  mol.L<sup>-1</sup>. Préciser en le justifiant, si les grandeurs suivantes sont modifiées ou non par rapport à l'expérience initiale :

- la vitesse de la réaction à l'instant  $t = 0$  s,
- l'avancement maximal de la réaction.

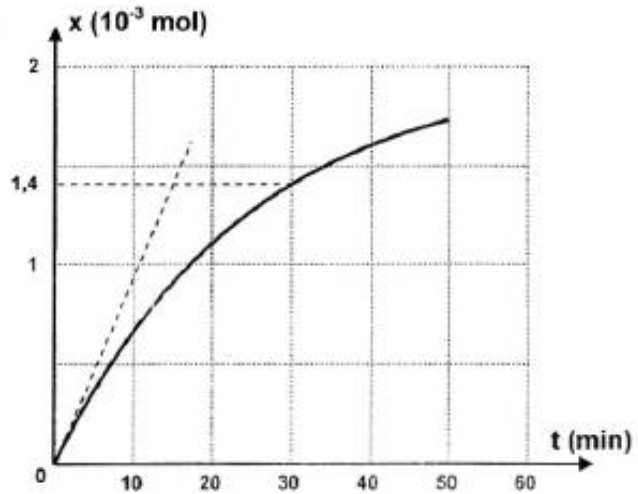
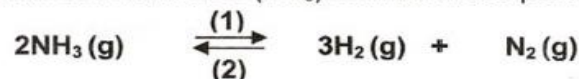


Fig.1

### Exercice n°6 :

La réaction de dissociation de l'ammoniac ( $NH_3$ ) est modélisée par l'équation :



À l'instant  $t = 0$ , on introduit, dans une enceinte de volume  $V$  constant,  $n_0 = 2.10^{-2}$  mol d'ammoniac.

1) À une température  $\theta_1$ , il s'établit un équilibre chimique  $E_1$  caractérisé par un taux d'avancement final  $\tau_{f1} = 0,6$ .

a- Déterminer l'avancement final  $x_{f1}$  de la réaction de dissociation de l'ammoniac.

b- Déduire la composition du mélange à cet équilibre.

2) Le système précédent, à l'état d'équilibre  $E_1$ , est amené à une température  $\theta_2 < \theta_1$ .

Un deuxième état d'équilibre chimique  $E_2$  est établi tel que le nombre de mole total de gaz est  $n_2 = 2,8.10^{-2}$  mol.

a- Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_{f2}$  lorsque l'état d'équilibre  $E_2$  s'établit.

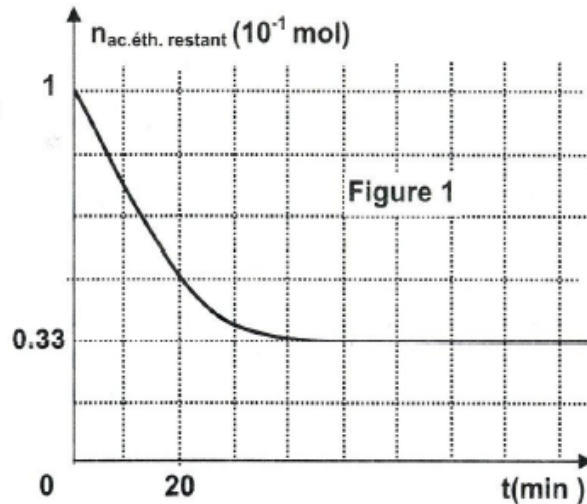
b- Préciser le sens (sens (1) ou sens (2)) suivant lequel a évolué le système en passant de  $E_1$  à  $E_2$ . Justifier la réponse.

3) En partant de l'état d'équilibre  $E_2$  et en maintenant la température  $\theta_2$  constante, on diminue le volume  $V$  de l'enceinte, ce qui se traduit par une augmentation de la pression. Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre  $E_3$ . Préciser, en le justifiant, si le nombre de mole d'ammoniac va augmenter ou diminuer en passant de  $E_2$  à  $E_3$ .

**Exercice n°7 :**

A l'origine des dates  $t = 0$ , on considère un système chimique (S) où on mélange  $n_0$  mol d'acide éthanóique ( $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ ) et  $n_0$  mol d'éthanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique et à une température adéquate. Après des intervalles de temps donnés (de l'ordre de 10 min), on détermine la quantité d'acide éthanóique restante. On trace la courbe de la figure 1, qui donne l'évolution de la quantité d'acide éthanóique restante ( $n_{\text{ac.éth. restant}}$ ) en fonction du temps  $t$ .

- 1) a- Préciser le rôle de l'acide sulfurique.  
b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système (S).
- 2) a- Donner l'expression de la loi d'action de masse relative à l'estérification.  
b- Déterminer la valeur de  $n_0$ .  
c- Déterminer la composition du mélange lorsque (S) est à l'équilibre. En déduire la valeur de la constante d'équilibre  $K$  relative à l'estérification.



- 3) A un instant  $t_1$ , on dose l'acide restant avec une solution aqueuse  $S_b$  d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il a fallu verser un volume  $V_{bE} = 25 \text{ mL}$  de  $S_b$  pour obtenir l'équivalence.  
On suppose que le nombre de moles d'acide sulfurique est négligeable.  
a- Déterminer l'avancement  $x$  de la réaction d'estérification, à l'instant  $t_1$ .  
b- Préciser, en le justifiant, si le système (S) est en état d'équilibre ou non, à l'instant  $t_1$ .  
c- Déduire, à partir de la courbe de la figure 1, la valeur de  $t_1$ .

**Exercice n°8 :**

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction des ions iodure ( $I^-$ ) avec les ions fer III ( $\text{Fe}^{3+}$ ), modélisée par :

$$2I^- + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$$

Pour cela, on introduit dans un bécher, un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium de concentration molaire  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de sulfate de fer (III) de concentration molaire  $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1-a- Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits dans le mélange et déduire le réactif limitant.

b- Préciser, en utilisant le tableau descriptif d'évolution du système, la relation entre l'avancement  $x$  de la réaction et la quantité de diiode formée  $n(I_2)$  à un instant  $t$  donné.

c- En déduire l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .

2- Le mélange obtenu, après homogénéisation, est équitablement réparti sur dix tubes à essais. A un instant  $t$  donné, on ajoute de l'eau glacée au contenu de l'un des tubes à essais et on le dose par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration molaire  $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'équivalence, il y a décoloration complète de la solution.

L'équation de la réaction qui se produit est :  $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

a- Préciser l'intérêt de l'ajout de l'eau glacée.

b- Interpréter la décoloration du mélange.

c- Déterminer la quantité de matière  $n(I_2)$  formée, sachant que le volume de la solution de thiosulfate ajouté est de 12 mL.

d- En déduire la composition du mélange contenu dans chaque tube à essais à cet instant.

3- La courbe de la figure 1 de la page 5/6 donne la variation de l'avancement  $x$  de la réaction de  $I^-$  avec  $Fe^{3+}$ , au cours du temps.

a- Justifier, par exploitation de la courbe, s'il s'agit d'une réaction totale ou limitée.

b- Déterminer la vitesse de la réaction aux instants  $t_1 = 0$  s et  $t_2 = 4$  s.

c- Interpréter la variation de la vitesse de la réaction au cours du temps.

### Exercice n°9 :

Au cours d'une séance de travaux pratiques, on étudie expérimentalement l'évolution de la réaction entre les ions iodure  $I^-$  et les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  qui mène à la formation de diiode  $I_2$  et des ions sulfate  $SO_4^{2-}$ . L'équation de la réaction qui se produit est :  $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$ .

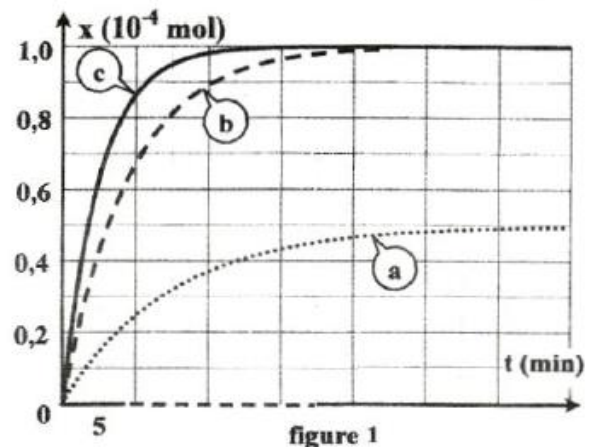
On dispose d'une solution ( $S_1$ ) d'iodure de potassium KI de concentration  $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution ( $S_2$ ) de peroxydisulfate de potassium  $K_2S_2O_8$  de concentration  $C_2 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quatre groupes d'élèves  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  et  $G_4$  réalisent séparément des expériences dans différentes conditions. Pour cela, chaque groupe mélange au même instant, pris comme origine du temps, un volume  $V_1$  de ( $S_1$ ) avec un volume  $V_2$  de ( $S_2$ ) et complète par de l'eau distillée pour obtenir un mélange de volume final  $V = 100 \text{ mL}$ .

Le tableau ci-après récapitule les conditions dans lesquelles sont réalisées les quatre expériences.

Le suivi de l'évolution de l'avancement  $x$  de cette réaction au cours du temps, a permis aux groupes  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$  d'obtenir les courbes de la figure 1.

Groupe	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$
Volume de ( $S_1$ ) en mL	20	10	20	20
Volume de ( $S_2$ ) en mL	20	10	20	20
Volume d'eau ajouté en mL	60	80	60	60
Présence des ions $Fe^{2+}$	non	non	non	oui
Température en °C	20	20	60	20



1) On s'intéresse à l'expérience réalisée par le groupe  $G_1$ .

a- Déterminer, à l'instant  $t = 0$ , les nombres de moles  $n_{01}$  de  $I^-$  et  $n_{02}$  de  $S_2O_8^{2-}$ .

b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique et déterminer le réactif limitant.

c- Déterminer la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$  de la réaction.

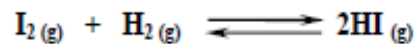
2) a- Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours des expériences réalisées par les groupes  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ .

b- Attribuer à chaque groupe la courbe correspondant à son expérience. Justifier la réponse.

c- Montrer que la réaction étudiée est pratiquement totale.

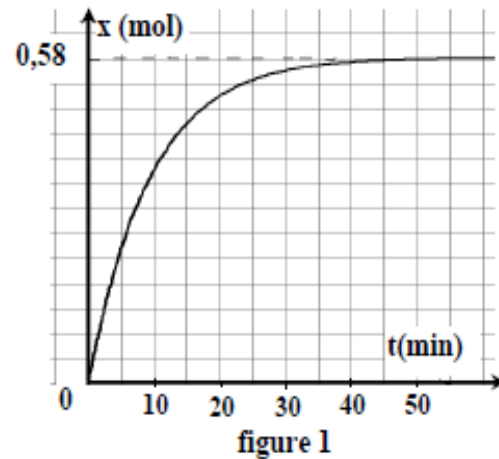
### Exercice n°10 :

On se propose d'étudier la réaction chimique modélisée par l'équation :



Dans un récipient initialement vide de volume  $V$ , on introduit à l'instant  $t = 0$ , un mélange formé de  $0,75 \text{ mol}$  de diiode  $\text{I}_2$  et  $0,75 \text{ mol}$  de dihydrogène  $\text{H}_2$ . Tous les gaz du système obtenu sont supposés parfaits et sont maintenus à une température  $\theta_1$ .

A différents instants  $t$ , un dispositif approprié permet de déterminer le nombre de moles de  $\text{HI}$  présents dans le système précédent et d'en déduire l'avancement  $x$  de la réaction. Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe de la figure 1.



- 1) A un instant  $t_1 > 0$ , la composition du mélange gazeux est :  $0,5 \text{ mol}$  de  $\text{I}_2$ ,  $0,5 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$  et  $0,5 \text{ mol}$  de  $\text{HI}$ . Vérifier, en utilisant le graphe  $x = f(t)$ , qu'à cet instant  $t_1$  le système continue à évoluer spontanément dans le sens de la synthèse de  $\text{HI}$ .
- 2) a- Déterminer la valeur du taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction de synthèse de  $\text{HI}$ .  
b- Donner deux caractères de la réaction étudiée. Justifier la réponse.
- 3) On refait l'expérience à la température  $\theta_2$  tout en gardant le même volume  $V$  et les mêmes quantités de matières initiales :  $n_0(\text{I}_2) = 0,75 \text{ mol}$  de  $\text{I}_2$  et  $n_0(\text{H}_2) = 0,75 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$ . Un nouvel état d'équilibre s'établit lorsque l'avancement final de la réaction devient  $x_{2f} = 0,42 \text{ mol}$ . Sachant que la réaction de synthèse de  $\text{HI}$  est exothermique, comparer  $\theta_1$  à  $\theta_2$ . Justifier la réponse.
- 4) Lorsque le système précédent atteint l'état d'équilibre à la température  $\theta_2$ , on double brusquement le volume du récipient, ceci revient à diviser la pression du système par deux. Montrer que cette perturbation n'a aucun effet sur l'avancement final de la réaction.