

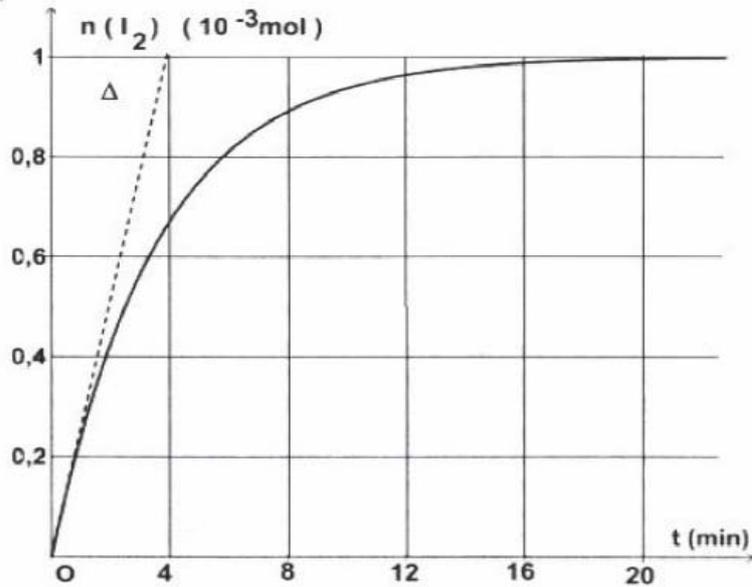
Série chimie (cinétique –équilibre- loi de modération)

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 : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$.

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.



Δ : 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 $t = 0 \text{ s}$.

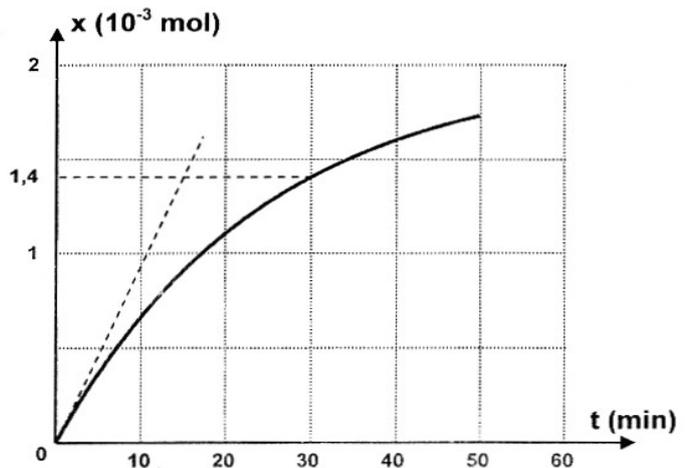


Fig.1

- 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.

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 (\mathcal{C}) 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 (\mathcal{C}) deux propriétés caractéristiques de la réaction d'estérification. Justifier la réponse.
b) Calculer sa constante d'équilibre.

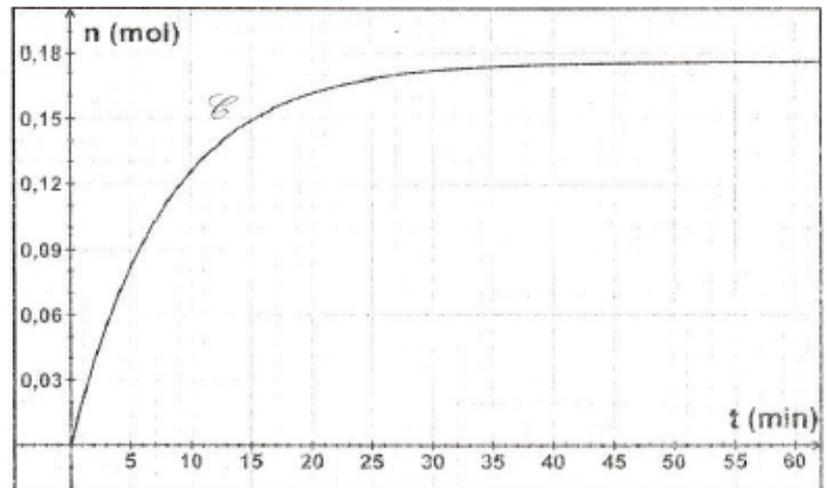


Fig.1

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.

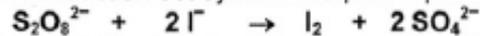
Préciser en le justifiant :

- 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 :

Exercice n°5 :

L'oxydation des ions iodure Γ^- 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⁻¹, 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⁻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 Γ^- 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⁻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 $t = 0$ s,
- l'avancement maximal de la réaction.

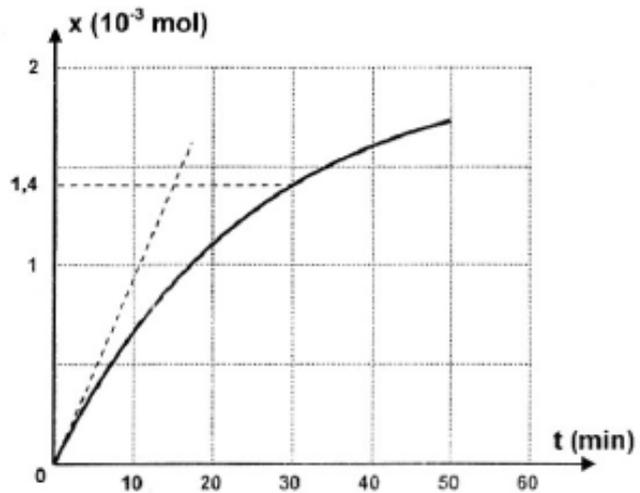
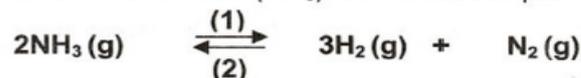


Fig.1

Exercice n°6 :

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



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

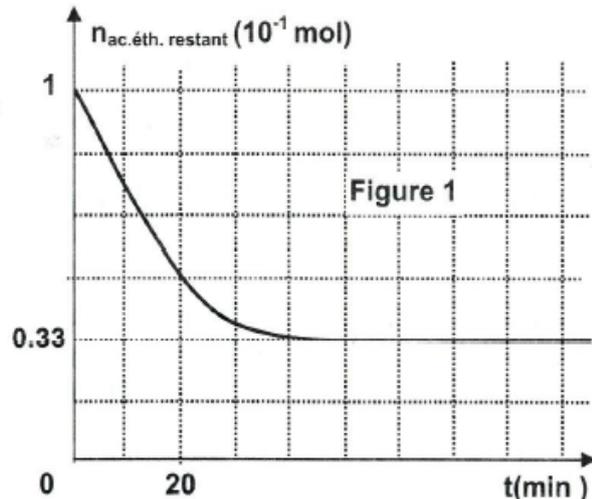
- 1) A une température θ_1 , il s'établit un équilibre chimique E_1 caractérisé par un taux d'avancement final $\tau_{f1} = 0,6$.
 - a- Déterminer l'avancement final x_{f1} de la réaction de dissociation de l'ammoniac.
 - b- Déduire la composition du mélange à cet équilibre.
- 2) Le système précédent, 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 τ_{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 θ_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 (Fe^{3+}), modélisée par :

$$2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$$

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 $n(\text{I}_2)$ à un instant t donné.

c- En déduire l'avancement maximal x_{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 : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

- 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 : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow I_2 + 2 SO_4^{2-}$.

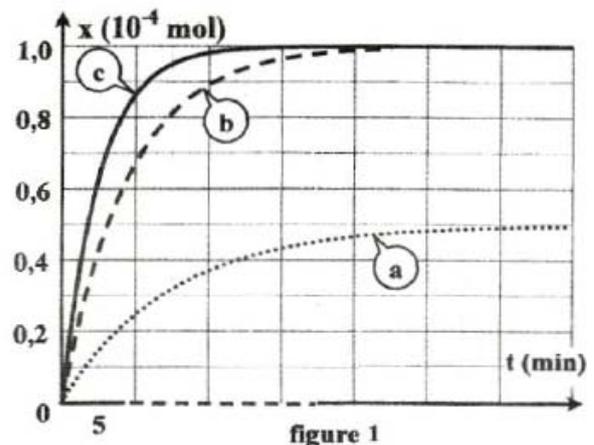
On dispose d'une solution (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

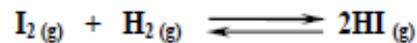


- 1) On s'intéresse à l'expérience réalisée par le groupe G_1 .
 - a- Déterminer, à l'instant $t = 0$, les nombres de moles n_{01} de I^- et n_{02} de $S_2O_8^{2-}$.
 - b- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique et déterminer le réactif limitant.
 - c- Déterminer la valeur de l'avancement 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.

Ramzî Rebatî

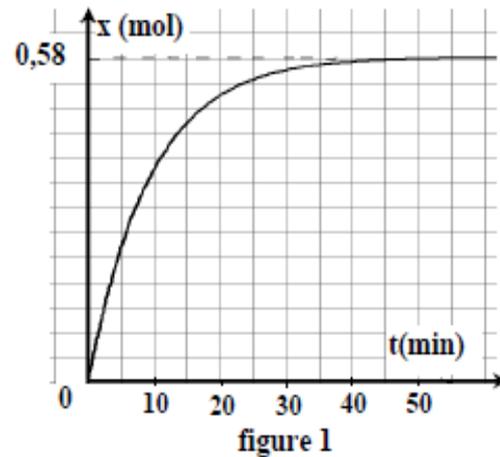
Exercice n°10 :

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 I_2 et $0,75 \text{ mol}$ de dihydrogène H_2 . Tous les gaz du système obtenu sont supposés parfaits et sont maintenus à une température θ_1 .

A différents instants t , un dispositif approprié permet de déterminer le nombre de moles de 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 I_2 , $0,5 \text{ mol}$ de H_2 et $0,5 \text{ mol}$ de 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 HI .
- 2) a- Déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction de synthèse de HI .
b- Donner deux caractères de la réaction étudiée. Justifier la réponse.
- 3) On refait l'expérience à la température θ_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 I_2 et $n_0(\text{H}_2) = 0,75 \text{ mol}$ de 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 HI est exothermique, comparer θ_1 à θ_2 . Justifier la réponse.
- 4) Lorsque le système précédent atteint l'état d'équilibre à la température θ_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.