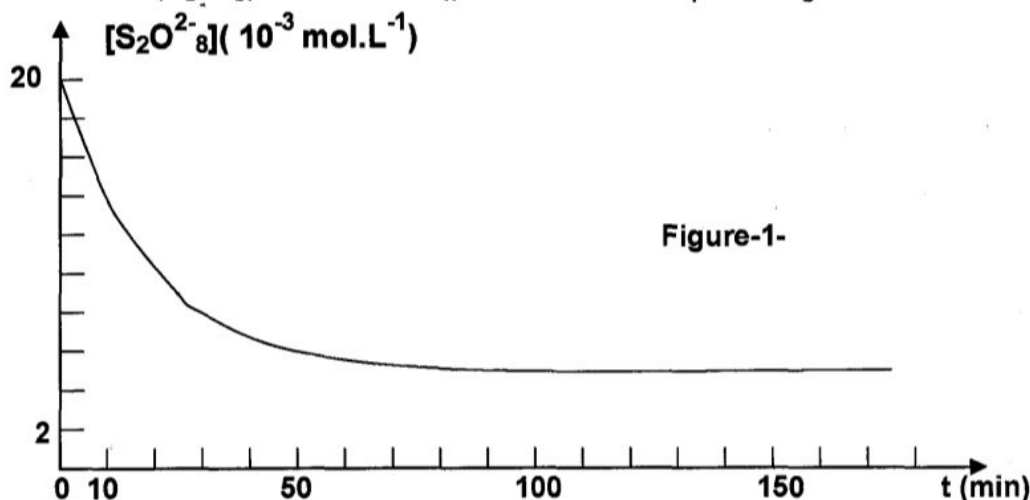


EXERCICES

Exercice 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 aqueuse S_1 , d'iodure de potassium de formule chimique KI 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 $K_2S_2O_8$ et de concentration molaire C_2 . On représente l'évolution de $[S_2O_8^{2-}]$ dans le mélange au cours du temps: La figure-1-



- 1°/ Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu, en précisant les couples redox mis en jeu.
- 2°/ Déduire de la courbe le nombre de mole initial n_0 de $S_2O_8^{2-}$ dans le mélange et calculer C_2 .
- 3°/
 - a- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
 - b- Calculer l'avancement volumique final de la réaction.
 - c- Déduire C_1 .
- 4°/
 - a- Déterminer la composition molaire du mélange à la fin de la réaction.
 - b- Déterminer le temps de demi-réaction.

Exercice N°2 :

On étudie l'évolution, au cours du temps d'un mélange constitué d'un volume $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'un volume $V_2 = 50 \text{ cm}^3$ d'une solution de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration C_2 .

- 1°/ Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise l'oxydation des ions I^- par $S_2O_8^{2-}$.
- 2°/ Dresser un tableau descriptif de l'évolution du système.
- 3°/ Une étude expérimentale quantitative a permis de tracer la courbe $[I^-] = f(t)$. Figure-1-

a- Préciser à partir de la courbe de la figure-1- le caractère cinétique de la réaction étudiée.

b- Montrer que l'avancement x de la réaction à un instant t vérifie la relation : $x = \frac{C_1 V_1 - (V_1 + V_2)[I^-]}{2}$.

c- Calculer alors l'avancement final de la réaction.

- d- Sachant que la réaction est totale, déterminer la composition molaire finale du mélange, puis déduire la concentration molaire C_2 de la solution de peroxydisulfate de potassium.

4°/ Déterminer la valeur du temps de demi-réaction.

5°/

- a- Définir la vitesse instantanée d'une transformation chimique.
 b- A quel instant la vitesse d'une transformation est maximale ? Déterminer sa valeur pour la réaction étudiée.
 c- A quel instant t_1 la vitesse volumique instantanée de la transformation vaut $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

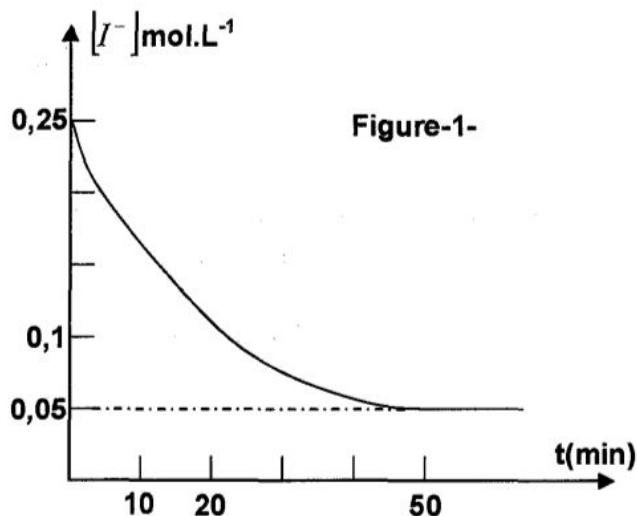


Figure-1-

Exercice N°3 :

En milieu acide, on réalise l'oxydation du propan-2-ol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ par les ions hydrogénochromate HCrO_4^- modélisée par l'équation suivante :



La transformation, supposée totale est réalisée à température constante $T=40^\circ\text{C}$ au cours de laquelle le volume, V , du mélange réactionnel reste constant et égal à **100 mL**.

On donne les quantités de matière initiales des réactifs dans le mélange:

$$n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol et } n(\text{HCrO}_4^-)_0 = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

1°/ Dresser le tableau d'évolution de la transformation à étudier.

2°/ Une étude expérimentale permet de tracer la courbe représentative de la variation de $[\text{HCrO}_4^-]$ en fonction du temps figure -1-

- a- Etablir l'expression de la vitesse volumique instantanée de la réaction en fonction de $[\text{HCrO}_4^-]$.
 b- Calculer cette vitesse à la date $t_1 = 35 \text{ min}$.
 c- A quelle date t_2 la vitesse volumique de la réaction est le double de celle trouvée à la date t_1 .

3°/

- a- Déterminer l'avancement final, x_f , de la réaction.
 b- Déduire le réactif limitant.
 c- Calculer à la fin de la réaction la concentration molaire de chacune des espèces suivantes : HCrO_4^- , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et Cr^{3+} .

4°/ Représenter, sur la figure -1- l'allure de la courbe de variation de $[\text{HCrO}_4^-]$ en fonction du temps si la transformation est réalisée à une température $T'=20^\circ\text{C}$.

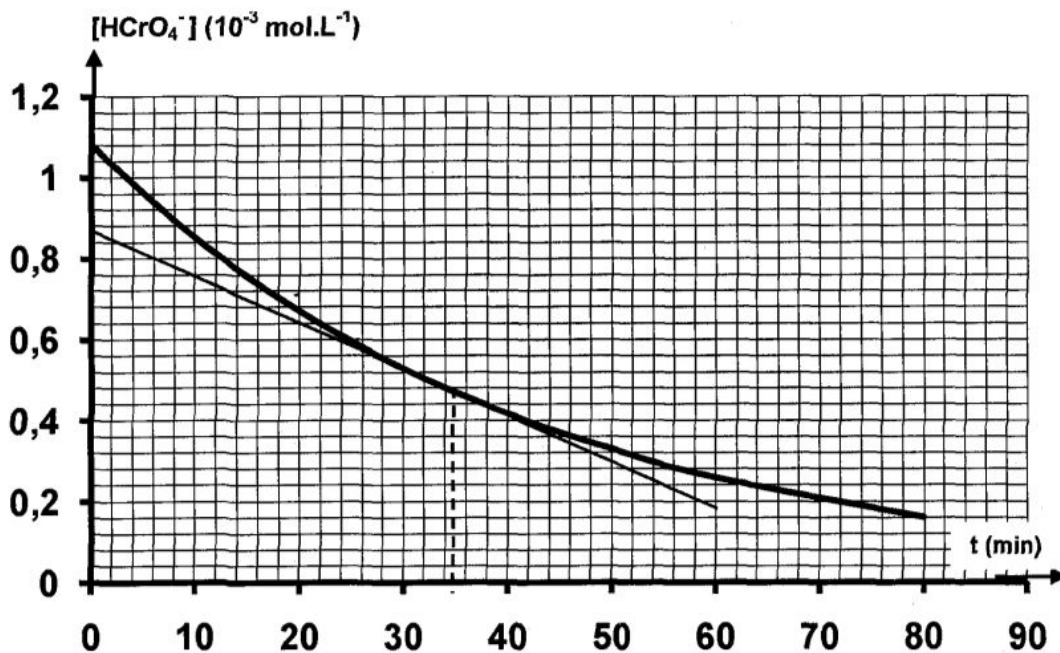
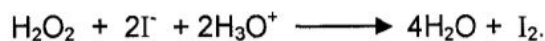


Figure-1-

Exercice N°4 :

On mélange une solution d'iodure de potassium KI de concentration C_1 avec une solution d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration C_2 en milieu acide.
 Cette réaction est lente et totale, son équation chimique est :



On réalise 4 expériences dans des conditions expérimentales consignées dans le tableau suivant :

Expérience	Température (°C)	$[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{I}^-](\text{mol.L}^{-1})$	
(a)	40	$0,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	Présence d'ion Fe^{2+}
(b)	20	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	
(c)	20	$0,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	Présence d'ion Fe^{2+}
(d)	20	$0,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	

1°/ On se propose d'étudier les vitesses V_a , V_b , V_c et V_d de la réaction à la date $t=0\text{s}$ respectivement pour les expériences (a), (b), (c) et (d).

a- Définir un catalyseur, en déduire le rôle joué par les ions H_3O^+ .

b- Comparer, en justifiant, les vitesses V_a , V_b , V_c et V_d .

2°/ Représenter, en justifiant, sur le même graphique, les allures des courbes de l'avancement x de la réaction au cours du temps en précisant pour chaque courbe l'expérience correspondante.

3°/ Proposer une méthode expérimentale permettant d'augmenter la vitesse de la réaction dans l'expérience (b) en conservant les mêmes conditions du tableau.

EXERCICES

Exercice N°1:

1°/ $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$. Les couples sont: I_2 / I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$.

2°/ * $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{mélange}} = \frac{n_0}{V_1 + V_2}$ alors $n_0 = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{mélange}} (V_1 + V_2)$. AN: $n_0 = 20.10^{-3} \times 0,2 = 4.10^{-3}$ mol.

* $C_2 V_2 = 4.10^{-3}$ alors $C_2 = \frac{4.10^{-3}}{V_2}$. AN: $C_2 = \frac{4.10^{-3}}{0,1} = 4.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

3°/

a-	2I^-	+	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\longrightarrow$	I_2	+	2SO_4^{2-}	
à t=0	$C_1 V_1$		4.10^{-3}		0		0	en mol
à t > 0s	$C_1 V_1 - 2x$		$4.10^{-3} - x$		x		2x	en mol
à t _f	$C_1 V_1 - 2x_f$		$4.10^{-3} - x_f$		x_f		$2x_f$	en mol

b- $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{mélange}}$ à t_f = $\frac{4.10^{-3} - x_f}{(V_1 + V_2)} = 5.10^{-3}$ alors $x_f = 4.10^{-3} - [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{mélange}} (V_1 + V_2) = 3.10^{-3}$ mol.

$y_f = \frac{x_f}{(V_1 + V_2)}$. AN: $y_f = \frac{3.10^{-3}}{0,2} = 15.10^{-3}$ mol.L⁻¹.

c- $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{mélange}}$ à t_f = $\frac{4.10^{-3} - x_f}{(V_1 + V_2)} = 5.10^{-3}$ mol.L⁻¹ ≠ 0 alors $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est en excès d'où I^- est limitant

alors $C_1 V_1 - 2x_f = 0$ alors $C_1 = \frac{2x_f}{V_1}$. AN: $C_1 = \frac{2 \times 3.10^{-3}}{0,1} = 6.10^{-2}$ mol.L⁻¹.

4°/

a- $n(\text{I}_2) = x_f = 3.10^{-3}$ mol, $n(\text{SO}_4^{2-}) = 2x_f = 6.10^{-3}$ mol.
 $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 4.10^{-3} - x_f = 10^{-3}$ mol et $n(\text{I}^-) = 0$.

b- A t_{1/2} correspond à $x_{1/2} = \frac{x_f}{2} = 1,5.10^{-3}$ mol alors $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{4.10^{-3} - 1,5.10^{-3}}{0,2} = 12,5.10^{-3}$ mol.L⁻¹

d'après la courbe t_{1/2} ≈ 13 mn.

Exercice N°2:

1°/ $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$.

2°/ * $n_{0(\text{I}^-)} = C_1 V_1$. AN: $n_{0(\text{I}^-)} = 0,05 \times 0,5 = 25.10^{-3}$ mol.

* $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$.

t = 0	25.10^{-3}	$C_2 V_2$	0	0	mol
t	$25.10^{-3} - 2x$	$C_2 V_2 - x$	x	2x	mol
t _f	$25.10^{-3} - 2x_f$	$C_2 V_2 - x_f$	x_f	$2x_f$	mol

3°/

a- t_f = 50min, alors la réaction est lente.

b- On a: $n(I^-)_{\text{restant}} = C_1 V_1 - 2x = [I^-] (V_1 + V_2)$ alors $x = \frac{C_1 V_1 - [I^-] (V_1 + V_2)}{2}$.

c- A t_f , on a: $[I^-]_f = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ alors $x_f = \frac{0,5 \times 50.10^{-3} - 0,05 \times (50.10^{-3} + 50.10^{-3})}{2} = 10^{-2} \text{ mol}$.

d- $n(I^-)_{\text{final}} = [I^-]_f (V_1 + V_2)$. AN: $n(I^-)_{\text{final}} = 0,05 (50.10^{-3} + 50.10^{-3}) = 5.10^{-3} \text{ mol} \neq 0$ d'où I^- est en excès et $S_2O_8^{2-}$ est limitant.

* $n(I^-)_{\text{final}} = 5.10^{-3} \text{ mol}$, $n(S_2O_8^{2-})_{\text{final}} = 0 \text{ mol}$, $n(I_2)_{\text{final}} = x_f = 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(SO_4^{2-})_{\text{final}} = 2x_f = 2.10^{-2} \text{ mol}$.

* $S_2O_8^{2-}$ est limitant alors $C_2 V_2 - x_f = 0$ alors $C_2 = \frac{x_f}{V_2}$. AN: $C_2 = \frac{10^{-2}}{0,5.10^{-3}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

4°/ Au temps de demi réaction : $x = \frac{x_f}{2}$. AN: $x = \frac{10^{-2}}{2} = 5.10^{-3} \text{ mol}$, on a: $[I^-]_{1/2} = \frac{C_1 V_1 - 2x}{V_1 + V_2}$.

AN: $[I^-]_{1/2} = \frac{0,5 \times 50.10^{-3} - 2 \times 5.10^{-3}}{0,1} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, d'après la courbe $t_{1/2} = 12 \text{ min}$.

5°/

a- La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 .

b- * La vitesse d'une transformation est maximale à $t=0s$.

* D'après le tableau, on a: $n(I^-)_{\text{restant}} = n(I^-)_0 - 2x$ alors $\frac{n(I^-)_{\text{restant}}}{V_1 + V_2} = \frac{n(I^-)_0}{V_1 + V_2} - 2 \frac{x}{V_1 + V_2}$ alors

$[I^-] = [I^-]_0 - 2y$ alors $y = \frac{[I^-]_0}{2} - \frac{[I^-]}{2}$ or $V_{vt} = \frac{dy}{dt}$ alors $V_{vt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{[I^-]_0}{2} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{[I^-]}{2} \right) = - \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$.

$V_{V(t=0)}$: est l'opposé de $\frac{1}{2}$ coefficient directeur de la tangente à la courbe $[I^-] = f(t)$ à la date $t=0s$.

$V_{V(t=0)} = - \frac{1}{2} \left(\frac{0,25 - 0}{0 - 18} \right) = 6,94.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (vitesse volumique)

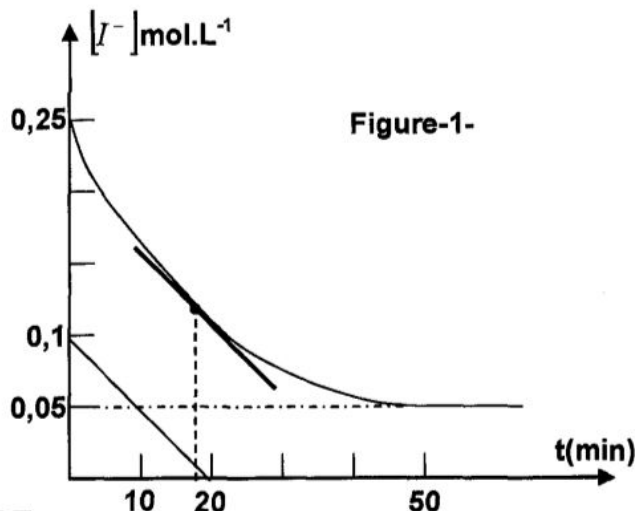
$V_{(t=0)} = V_{V(t=0)} \times (V_1 + V_2)$. AN: $V_{(t=0)} = 6,94.10^{-3} \times 0,1 = 6,94.10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$.

c- $V_{vt} = - \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$ alors $\frac{d[I^-]}{dt} = - 2 V_{vt}$.

$\frac{d[I^-]}{dt} = - 2 \times 2,5.10^{-3} = - 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

$\frac{d[I^-]}{dt} = - \frac{5.10^{-3} \times 20 \text{ mol.L}^{-1}}{20 \text{ min}} = - \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1}}{20 \text{ min}}$

d'après la courbe $t_1 = 18 \text{ min}$.



Exercice N°3:

1° /

Equation		$2\text{HCrO}_4^- + 3\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + 8\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 16\text{H}_2\text{O}$						
Etat	Avancement (mol)	Quantité de matière (mol)						
$t=0$	0	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	excès		0	0	-
$t > 0$	x	$1,08 \cdot 10^{-4} - 2x$	$8 \cdot 10^{-4} - 3x$	excès		2x	3x	-
t_r	x_r	$1,08 \cdot 10^{-4} - 2x_r$	$8 \cdot 10^{-4} - 3x_r$	excès		$2x_r$	$3x_r$	-

2° /

a- $v_v(t) = \frac{1}{v} \cdot \frac{dx}{dt}$

$$x = \frac{1,08 \cdot 10^{-4} - n_{(\text{HCrO}_4^-)}}{2}$$

$$\text{alors : } v_v(t) = -\frac{1}{2 \times v} \cdot \frac{dn_{(\text{HCrO}_4^-)}}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HCrO}_4^-]}{dt}$$

b- $v_v(t_1) = -\frac{1}{2}$ coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ à la date $t_1 = -\frac{1}{2} \cdot a_1$.

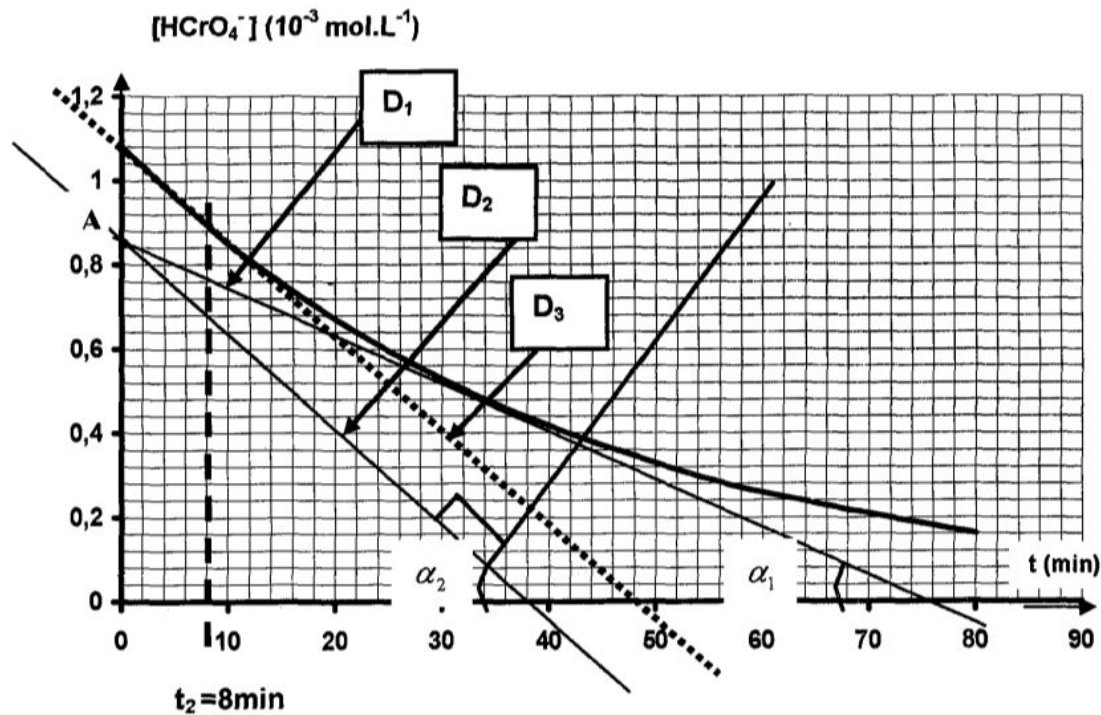
$$\text{AN : } v_v(t) = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{(0,46 - 0,86) \times 10^{-3}}{35 - 0} \right) = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

c- $v_v(t_2) = -\frac{1}{2}$ coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ à la date $t_2 = -\frac{1}{2} \cdot a_2$.

$$v_v(t_2) = 2 \times v_v(t_1) \Rightarrow a_2 = 2 \times a_1. \text{ D'autre part : } a_1 = \frac{\Delta[\text{HCrO}_4^-]_1}{t_A - 0} \text{ et } a_2 = \frac{\Delta[\text{HCrO}_4^-]_2}{t_A - 0}$$

$$\text{et par suite : } \frac{\Delta[\text{HCrO}_4^-]_2}{\Delta t_2} = 2 \times \frac{\Delta[\text{HCrO}_4^-]_1}{\Delta t_1}. \text{ Puisque } \Delta[\text{HCrO}_4^-]_2 = \Delta[\text{HCrO}_4^-]_1 \text{ alors } \Delta t_2 = \frac{\Delta t_1}{2}.$$

Traçant, alors, la droite, D_2 , passant par le point A. En fin, on trace la droite, D_3 , parallèle à la droite D_2 passant tangentiellement à la courbe $[\text{HCrO}_4^-] = f(t)$ à la date t_2 .



3°/

a- A partir de HCrO_4^- : $1,08 \cdot 10^{-4} - 2x_f \geq 0$ alors $x_f \leq 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

A partir de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $8 \cdot 10^{-4} - 3x_f \geq 0$ alors $x_f \leq 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ donc $x_f = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

b- $n(\text{HCrO}_4^-)_f = 1,08 \cdot 10^{-4} - 2x_f = 0$ alors HCrO_4^- est le réactif limitant.

c- $[\text{HCrO}_4^-]_f = 0$

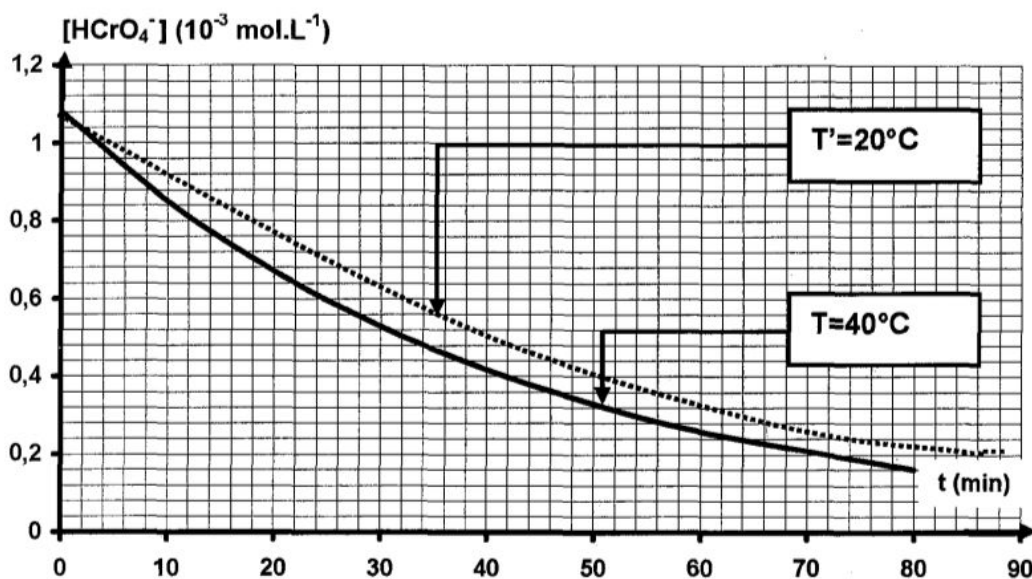
$$[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}]_f = \frac{8 \cdot 10^{-4} - 3 \times x_f}{V_{\text{mélange}}}$$

$$\text{AN : } [\text{C}_3\text{H}_8\text{O}]_f = \frac{8 \cdot 10^{-4} - 3 \times 5,4 \times 10^{-5}}{0,1} \text{ alors } [\text{C}_3\text{H}_8\text{O}]_f = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cr}^{3+}]_f = \frac{2 \times x_f}{V_{\text{mélange}}}$$

$$\text{AN : } [\text{Cr}^{3+}]_f = \frac{2 \times 5,4 \times 10^{-5}}{0,1} \text{ alors } [\text{Cr}^{3+}]_f = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

4°/ Par diminution de la température la réaction devient plus lente d'où l'allure de la courbe

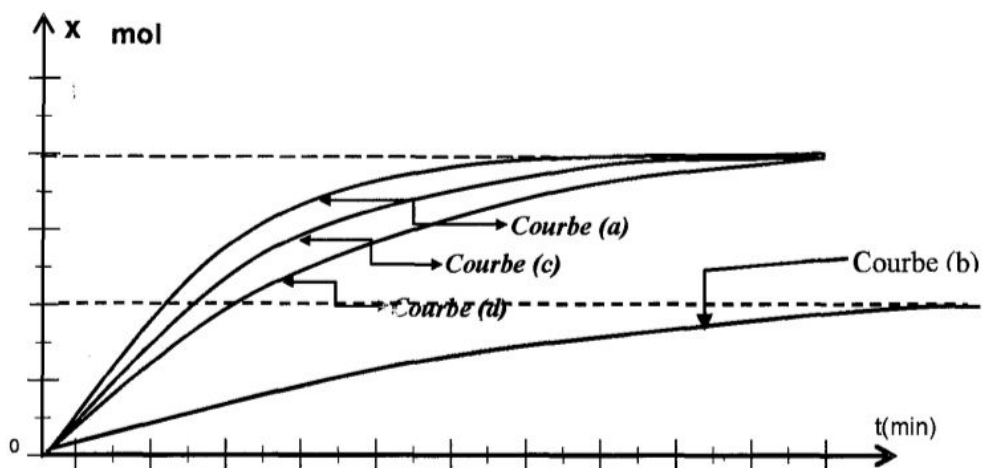
**Exercice N°4:**

1°/

- a- Un catalyseur est une entité chimique, utilisée en faible quantité capable d'augmenter la vitesse d'une transformation sans être consommée, d'où l'entité H_3O^+ est un réactif.
- b- * L'expérience (a), réalisée à haute température et plus grandes concentrations des réactifs et en présence du catalyseur convient à la transformation la plus rapide.
- * L'expérience (b), réalisée à faible température et plus petite concentrations des réactifs et en absence du catalyseur convient à la transformation la moins rapide.
- * La réaction de l'expérience (c) est plus rapide que celle de l'expérience (d) car, elle a de plus le catalyseur.

$$V_a > V_c > V_d > V_b.$$

2°/



3°/ Il suffit d'utiliser un catalyseur.