

Chapitre 1

Cinétique chimique

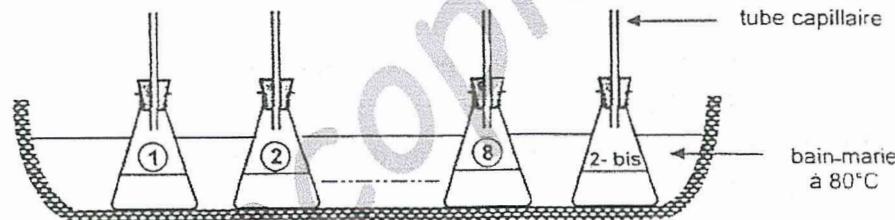
Exercice N°1 : (Concours Monastir- 2013)

Le carbonate de calcium solide CaCO_3 , réagit avec une solution d'acide chlorhydrique, suivant la transformation symbolisée par l'équation : $\text{CaCO}_3(\text{sd}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

- 1) Les courbes de la figure -1- représentent l'évolution des quantités de matière des réactifs, à la température θ_1 , en fonction de l'avancement x de la réaction.
 - a- Définir l'avancement d'une réaction chimique.
 - b- A l'aide de ces deux courbes, déterminer le réactif limitant et l'avancement final (x_f) de la réaction.
- 2) a- Dresser le tableau d'avancement de cette réaction.
- b- Montrer que la vitesse de cette réaction peut s'écrire $v = \frac{dn(\text{CO}_2)}{dt}$ où $n(\text{CO}_2)$ est la quantité de matière du dioxyde de carbone, présent à un instant t .
- 3) La courbe (C) de la figure -2- représente l'évolution temporelle de la quantité de matière $n(\text{CO}_2)$.
 - a- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse maximale v_{01} de la réaction.
 - b- Comment varie cette vitesse au cours du temps ; Préciser le facteur cinétique responsable à cette variation.
- 4) Si on refait la réaction à la température $\theta_2 > \theta_1$, préciser en le justifiant si la nouvelle courbe (C') équivalente à (C) passerait par le point M_1 ou M_2 .

Exercice N°2 : (Principal 2004)

A la date $t = 0$, neuf erlenmeyers, contenant chacun 0,06 mol de butan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et 0,06 mol d'acide éthanoïque CH_3COOH et surmontés chacun d'un tube capillaire, sont placés dans un bain-marie maintenu à une température constante et égale à 80°C selon le schéma de la figure - 1 -



La réaction qui se produit a pour équation :



A chaque heure, on retire un erlenmeyer du bain-marie dans l'ordre de 1 à 8. On ajoute de l'eau glacée pour bloquer l'évolution de la réaction. puis on dose la quantité d'acide restant avec une solution de soude.

Ceci permet de tracer la courbe de variation du nombre de moles d'ester formé au cours du temps $n(\text{ester}) = f(t)$ représentée sur la figure - 2 -

1°/ A la température du milieu réactionnel il se forme des vapeurs qui peuvent créer une surpression à l'intérieur de l'rlenmeyer. C'est pour cette raison qu'on ne le bouche pas et on le surmonte d'un tube capillaire dont un des rôles est de laisser le mélange réactionnel au contact de l'air libre afin d'éviter tout risque d'expérimentation.

Le second rôle du tube capillaire est-il :

- De condenser les vapeurs d'ester formées et d'empêcher que l'un des constituants du mélange réactionnel ne s'échappe ?

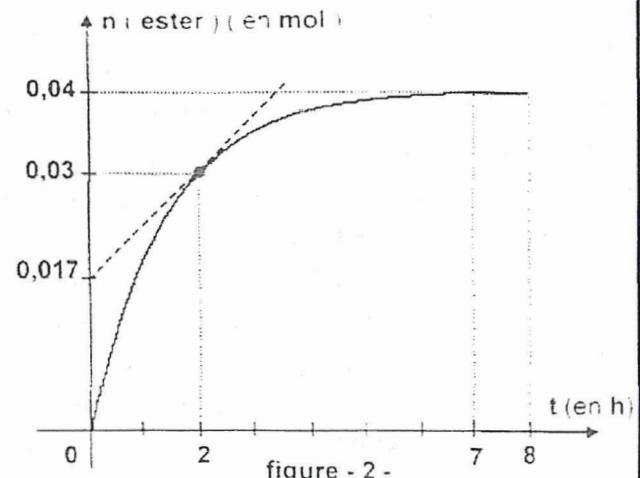


figure - 2 -

- Ou de rendre la réaction totale ?

2°/ Définir la vitesse instantanée de la réaction et déterminer sa valeur à l'instant de date $t_1 = 2\text{h}$

3°/ a) Comparer la composition du mélange réactionnel aux instants de dates $t_7 = 7\text{h}$ et $t_8 = 8\text{h}$.

Sachant que la réaction d'estérification est lente, limitée et athermique. laquelle ou lesquelles parmi ces trois caractéristiques sont confirmées par cette comparaison ? Justifier votre réponse.

- b) En déduire que la constante d'équilibre à 80°C associée à la réaction d'estérification étudiée est $K = 4$. Préciser, en le justifiant, si à 20°C la valeur de K serait supérieure, égale ou inférieure à 4

4°/ L'rlenmeyer n°2 - bis est retiré du bain-marie à l'instant de date $t_1 = 2\text{h}$ sans ajout d'eau glacée. Il contient 0,03 mol d'acide, 0,03 mol. d'alcool, 0,03 mol. d'ester et 0,03 mol. d'eau.

- a) Pour que les quantités d'alcool, d'acide et d'ester restent inchangées et égales respectivement à 0,03 mol. à partir de la date $t_1 = 2\text{h}$. préciser, en le justifiant, si à cette date l'on doit :

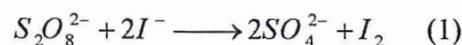
- Ajouter un volume d'eau portée à 80°C .
- Ou extraire, par un moyen approprié, une partie de l'eau formée au cours de la réaction d'estérification.

- b) Déterminer alors le volume d'eau qu'il faudrait ajouter ou extraire de l'rlenmeyer n°2 bis instantanément à la date $t_1 = 2\text{h}$.

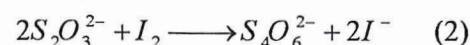
On donne masse volumique de l'eau = 1g.cm^{-3} ; masse molaire moléculaire de l'eau = 18g.mol^{-1} .

Exercice N°3 : (Contrôle 2004)

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon la réaction lente et totale d'équation bilan :



Les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ réduisent le diiode I_2 en ions iodure selon la réaction rapide et totale d'équation bilan :



A la date $t = 0$, et à une température fixe, on mélange :

- Un volume $V_1 = 50\text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxydisulfate d'ammonium ($S_2O_8^{2-}, 2NH_4^+$) de concentration molaire $C_1 = 5 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$.
- Un volume $V_2 = 50\text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+, I^-) de concentration molaire $C_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.
- Quelques gouttes d'empois d'amidon fraîchement préparé (on rappelle que l'empois d'amidon colore en bleue une solution contenant du diiode I_2 même en faible quantité).

Des prélèvements de même volume $V = 10\text{ mL}$, effectuées à partir du mélange réactionnel, sont introduits très rapidement dans 9 erlenmeyers numérotés de 1 à 9.

A la date $t_1 = 1\text{min}$, on ajoute environ 50 mL d'eau glacée au contenu de l'rlenmeyer n°1 et on dose la quantité diiode I_2 formée par une solution de thiosulfate de potassium ($S_2O_3^{2-}, 2K^+$).

Les contenus des autres erlenmeyers sont soumis au même dosage aux dates $t_2 = 2\text{min}$, $t_3 = 3\text{min}$...

$t_9 = 9\text{min}$ ce qui permet de tracer la courbe $[I^-] = f(t)$ correspondant sur la figure - 2 -

1°/ Préciser si t correspond à :

- La date à laquelle est effectuée la dilution du prélèvement avec de l'eau glacée.
- La date à laquelle l'équivalence est atteinte au cours du dosage.

- 2°/ a) L'ajout d'eau glacée permet de ralentir fortement l'évolution de la réaction (1) de sorte que nous pouvons la supposer pratiquement stoppée. Citer, parmi les trois facteurs cinétiques (température, catalyseur et concentration des réactifs) ceux qui sont responsables de ce ralentissement.
- b) La figure - 3 correspond au dispositif de dosage. Compléter les quatre espaces en pointillés de cette figure.
- c) Ce dosage consiste à ajouter progressivement la solution dosante jusqu'à l'équivalence.

- Quelle observation, faite à l'oeil nu, nous permet de dire que le dosage est terminé et qu'il faut mettre fin à l'ajout de la solution dosante ?
- Quelle observation, montre que la réaction est lente.

3°/ Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction et déterminer sa valeur à la date $t_1 = 1$ min

4°/ a) Préciser, en le justifiant, le réactif limitant par deux méthodes (ou réactif en défaut).

b) Soit x l'avancement de la réaction (1). Dresser le tableau descriptif de la réaction.

c) Justifier que cette réaction est totale.

d) Déterminer les concentrations relatives à chacune des espèces chimiques présentes en solution en fin de réaction.

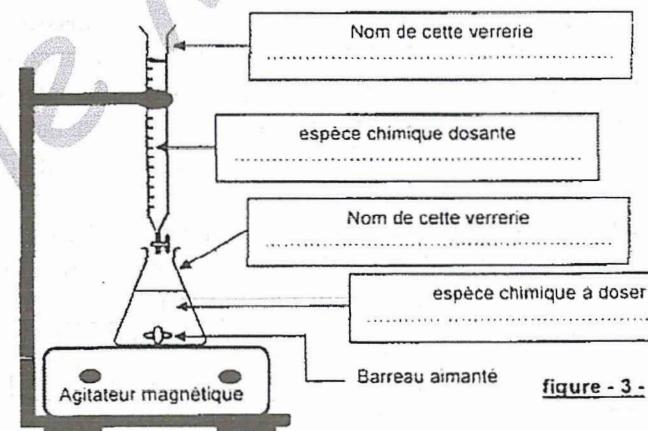
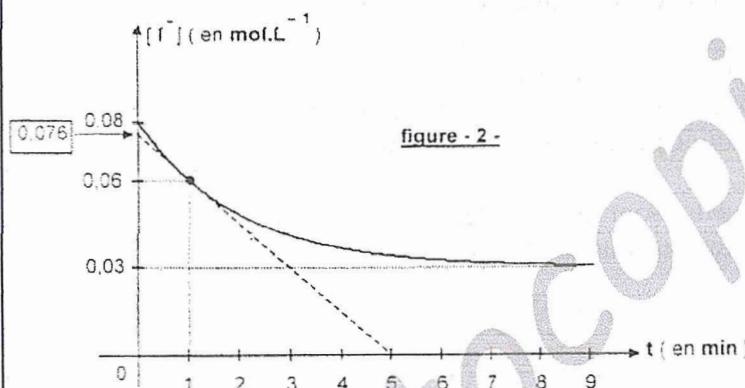
e) Définir le temps de demi réaction puis déterminer sa valeur.

5°/ En refais l'expérience précédente en modifiant seulement la concentration de la solution $K_2S_2O_8$ par ajout de 0,405g de cristaux que l'on dissout totalement. On suppose que la dissolution des cristaux n'a pas entraîné un changement du volume de la solution $K_2S_2O_8$.

Il est question de tracer la courbe $[I^-] = f(t)$ sur la figure - 2. Pour cela il est demandé au candidat :

- d'effectuer les calculs nécessaires.
- de comparer, en le justifiant, les vitesses initiales dans les deux expériences et d'en déduire les tracés approximatifs de la tangente (T_2) à la courbe $[I^-] = f(t)$ à la date $t = 0$.
- de tracer la courbe.

On donne les masses molaires atomiques suivantes : $M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(S) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.



Exercice N°4 : (Principal 2009)

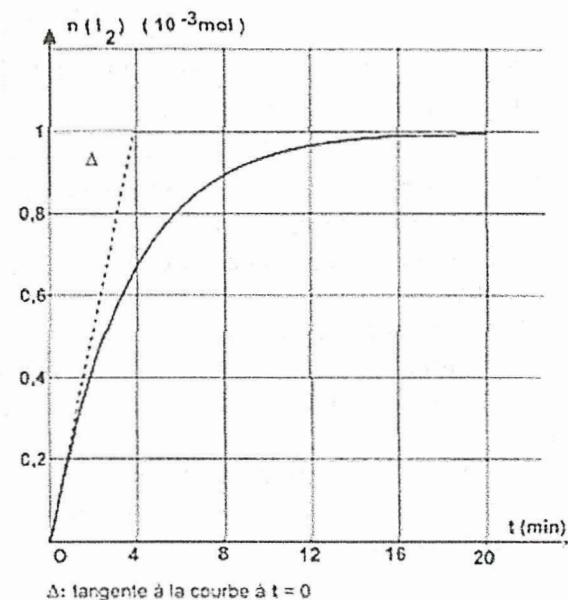
On mélange une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration molaire C_1 et de volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ avec une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire

$C_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_2 = 10 \text{ mL}$. Il se produit alors la réaction totale d'équation



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 .
 d) Montrer qu'à l'instant $t_1 = 8\text{ min}$ la réaction n'est pas terminée. Donner la composition du système à cette date.

- 3°/ a) Définir la vitesse instantanée de la réaction.

- b) Déterminer graphiquement l'instant où cette vitesse est maximale. Calculer cette vitesse.

- 4°/ Calculer le volume de la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'on doit ajouter pour doser I_2 à $t_1 = 8\text{ min}$.

- 5°/ a) Indiquer deux facteurs cinétique pouvant augmenter la vitesse initiale de la réaction.

- b) Donner sur la figure la nouvelle allure de la courbe

- 6°/ On refait l'expérience mais, en utilisant une solution d'iodure de potassium de concentration molaire $C_2 = 1\text{ mol L}^{-1}$.

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°5 : (Principale Math 2014)

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

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 $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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 $^{\circ}\text{C}$ | 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.

- 3°/ L'une des réactions réalisées par l'un des groupes G_1 ou G_4 , atteint l'état d'équilibre plus rapidement que l'autre.

- a) Donner le rôle joué par les ions Fe^{2+} au niveau de la cinétique de la réaction.
 b) En justifiant la réponse, préciser parmi G_1 ou G_4 , le groupe dont la réaction atteint son état final plus rapidement.

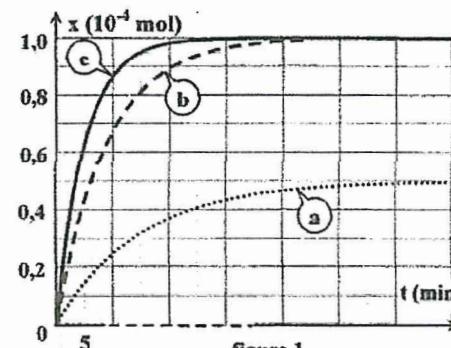


figure 1

Exercice N°6 : (Contrôle Math 2015)

Au cours d'une séance de travaux pratiques, deux groupes d'élèves (G_a) et (G_b) étudient la cinétique de la réaction supposée totale et d'équation bilan :



A l'instant $t = 0$ et à une température de $25^\circ C$, les élèves des groupes (G_a) et (G_b) réalisent respectivement les mélanges (M_a) et (M_b) suivants :

- le mélange (M_a) contient :

- un volume $V_1 = 90 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée (H_2O_2) de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- un excès d'une solution de concentration 1 mol.L^{-1} d'acide sulfurique.

- le mélange (M_b) contient :

- un volume $V_3 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- un volume $V = 40 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée (H_2O_2) de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Un excès d'une solution de concentration 1 mol.L^{-1} d'acide sulfurique.

Immédiatement après, chacun des groupes effectue, par une méthode appropriée, le suivi de l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps. Ils obtiennent les courbes (f_1) et (f_2) de la figure 1.

- 1- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique relatif à la réaction étudiée. On notera n_{01} et n_{02} les nombres de moles, respectivement, de H_2O_2 et de I^- .
- 2- a- Calculer n_{01} .
b- Vérifier que, dans les deux mélanges (M_a) et (M_b), l'eau oxygénée est le réactif limitant de la réaction.
- 3- a- Définir la vitesse instantanée de la réaction.
b- Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0$, la valeur de la vitesse instantanée de la réaction étudiée pour chacun des deux mélanges.
c- Préciser le facteur cinétique qui justifie la disposition relative des deux courbes. En déduire que la courbe (f_1) correspond au groupe (G_a).
- 4- A l'instant $t = 40 \text{ min}$, préciser si la réaction est terminée pour chacun des groupes. Justifier la réponse.

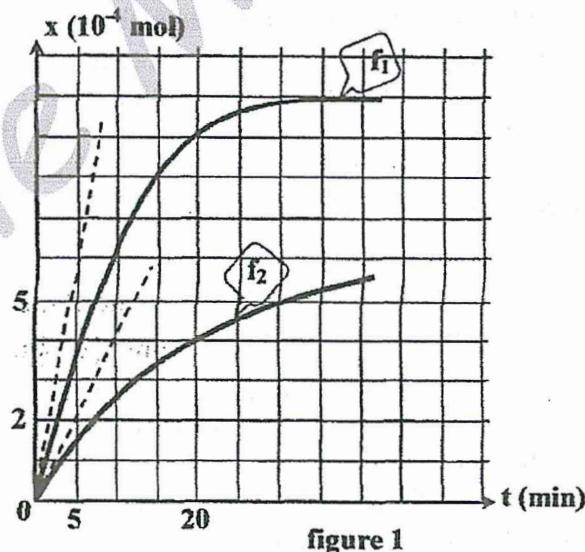


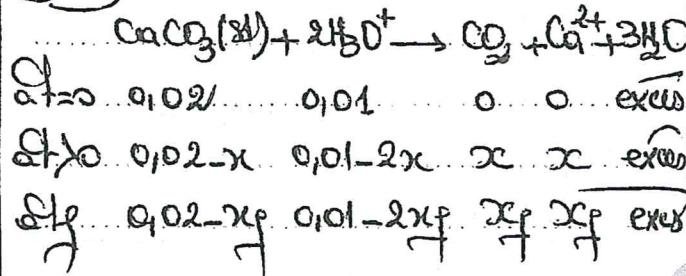
figure 1

EX N°1

1^o) a) L'avancement d'une réaction chimique est le nombre de fois que la réaction a avancé depuis son état initial.

b) le réactif limitant est :
L'ion H_3O^+
 $x_f = 0,005 \text{ mol}$

2^o) a)



b) par définition

$$v = \frac{dn}{dt} \text{ or } \eta(CO_2) = x$$

$$\text{donc } v = \frac{d\eta(CO_2)}{dt}$$

3^o) a) la valeur de la vitesse maximale est la réaction est régulière. La valeur de la pente de la tangente à la courbe à t = 0

$$v_0 = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} - 0}{20 - 0} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$$

b) Comme la pente de la tangente diminue au cours du temps, donc la vitesse de la réaction diminue au cours du temps. (voir Fig.)

Le facteur enneigé responsable de cette diminution est la Concentration du réactif (H_3O^+).

4^o) Si on refait l'expérience à une température $T_2 > T_1$, la courbe passe par le point H₂. Car la température est un facteur cinétique dont l'élévation accélère la réaction.

Fin

EX2 (P2004)

1°/ de condenser les vapeurs...
réactionnel. ne s'échappe.

2°/ La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 notée $v(t_1)$ est égale à la limite de la vitesse moyenne entre t_1 et t_2 lorsque $t_1 \rightarrow t_2$

$$v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_1}$$

ou bien

$$v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_1 \text{ représente le}$$

coefficien d'inclinaison de la droite tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t considéré

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{d \text{Mester}}{dt}$$

$$t_1 = 2h$$

$$v = \frac{0,03 - 0,014}{2 - 0} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$$

3°) a) entre $t_2 = 7 \text{ h}$ et $t_3 = 8 \text{ h}$ la composition du mélange est la même.

$$\text{Mester} = \text{Meau} = 0,04 \text{ mol}$$

$$\text{Mécool} = \text{Meude} = 0,06 - 0,04 = 0,02 \text{ mol}$$

* Le caractère confirmé pour cette réaction est limitée car à partir de $t_1 = 7 \text{ h}$ la réaction cesse d'évoluer et les réactifs

ne disparaissent pas complètement (Mester) final < (Mester) initial

$$x_f = 0,04 \text{ mol} \quad X_f = 0,06 \text{ mol}$$

$$b) K = \frac{[\text{ester}]_f [\text{eau}]_f}{[\text{eau}]_0 [\text{alcool}]_0} = \frac{1/2 \text{u. Meau}}{1/2 \text{u. Meude. Mealcool}}$$

$$K = \frac{\text{Mester. Meau}}{\text{Meude. Mealcool}}$$

$$K = \frac{(0,04)^2}{(0,02)^2} = 4$$

Comme la réaction d'esterification est athermique K ne dépend pas de la température

$$\text{d'où } K(80^\circ\text{C}) = K(20^\circ\text{C}) = 4$$

$$4^\circ) \Delta t_1 = 2h$$

$$\Pi = \frac{\text{Mester. Meau}}{\text{Meude. Mealcool}} = \frac{0,03 \times 0,03}{0,03 \times 0,03}$$

$$\Pi = 1 \quad K = 4$$

pour que les quantités d'éthanol d'ici de ester restent inchangées égales à 0,03 mol. à partir de cet instant, il suffit d'arrêter l'évolution de la réaction en augmentant la quantité d'eau par ajout d'eau portée à 80°C de sorte que la valeur de $\Pi(t)$ devienne égale à $K = 4$.

$$b) K = \frac{0,03 \times \text{Meau}}{0,03 \times 0,03} \Rightarrow \text{Meau} = 4 \times 0,03 = 0,12$$

$$\text{Meau}(\text{ajout}) = 0,12 - 0,03 = 0,09 \text{ mol}$$

$$\text{Meau}(\text{ajout}) = \text{Meau}(\text{ajout}) \times \Pi(\text{eau})$$

$$= 0,09 \times 18 = 1,62 \text{ g}$$

$$\text{Meau} = \frac{\text{Meau}(\text{ajout})}{\text{Meau}(\text{ajout})} \Rightarrow \text{Meau}(\text{ajout}) = \frac{\text{Meau}(\text{ajout})}{\text{Meau}(\text{ajout})} = \frac{1,62}{1} = 1,62 \text{ mol}$$

EX N°3 (Contrôle 2004)

1^o) La date à laquelle est effectuée la dilution du prélevement avec de l'eau glacee.

2^o) a) Les facteurs responsables sont la température

la concentration des réactifs

b) burette graduée

SeO_3^{2-}

et Pennmeyer

I_2

c) disparition complète de la coloration bleue caractéristique de I_2 en présence d'amidon. La réaction est lente car l'équilibre est atteint au bout de 9 min.

3^o) La vitesse volumique instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse volumique moyenne de cette réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 l'espacée Δt vers t_1 .

$$v(t_1) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} v_{\text{moy}} = \frac{dy}{dt}$$

$$* v = \frac{dy}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt}$$

avec $\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$: représente le

coefficient directeur (pente) de la tangente à la courbe $[\text{I}^-] = f(t)$ à l'instant t_1 .

$$v_v(t_1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{0,076 - 0,06}{0 - 1} \right)$$

$$= 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

4^o) a) 1^o méthode

$$m_i(\text{SeO}_3^{2-}) = C_1 V_1 = 50 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-3}$$

$$= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_i(\text{I}^-) = C_2 V_2 = 50 \cdot 10^{-3} \times 1,6 \cdot 10^{-3}$$

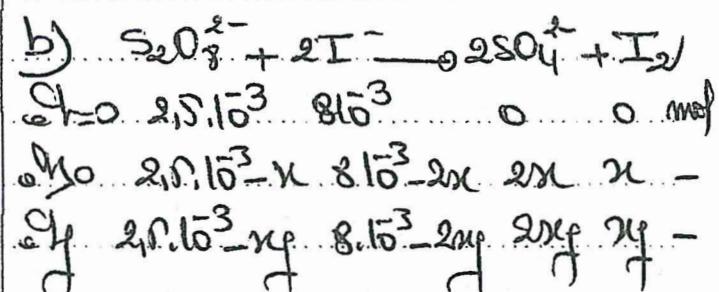
$$= 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{mais } m_i(\text{SeO}_3^{2-}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \left(\frac{m_i(\text{I}^-)}{2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \right)$$

d'où SeO_3^{2-} est le réactif limitant

2^o méthode

$[\text{I}^-]_p = 0,03 \text{ mol L}^{-1} \neq 0$ donc I^- est en excès et comme la réaction est totale alors SeO_3^{2-} est le réactif limitant.



$$\text{c) donc } [\text{I}^-]_p = \frac{m(\text{I}^-)_f}{V_T} = \frac{8 \cdot 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}}{V_1 + V_2}$$

$$8 \cdot 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} = [\text{I}^-]_p (V_1 + V_2)$$

$$2 \times 10^{-3} = \frac{8 \cdot 10^{-3} - [\text{I}^-]_p (V_1 + V_2)}{2}$$

$$2 \times 10^{-3} = \frac{8 \cdot 10^{-3} - 0,03 \times 0,1}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

• à la fin de la réaction, supposez totale

$$n(S_2O_8^{2-})_f = 0$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} - x_m = 0 \Rightarrow x_m = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

on a :

$x_f = x_m$ donc la réaction est totale.

$$d) [I_2]_f = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[SO_4^{2-}]_f = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[I^-]_f = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_f = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

e) le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale

$$\text{à } t_{1/2} \text{ on a } x = \frac{x_f}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[I^-]_{1/2} = \frac{8 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$$

d'après le graphique $t_{1/2} = 1,25 \text{ min}$

$$f) [S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

$$= \frac{2,5 \cdot 10^{-3} + 0,0105}{0,1} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_0(I^-) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_0(S_2O_8^{2-}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{on a } n_0(S_2O_8^{2-}) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \frac{n_0(I^-)}{2}$$

⇒ les réactifs sont en proportion stoéchiométrique.

$$\Rightarrow [I^-]_f = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

• la concentration des réactifs est un facteur cinétique alors l'augmentation de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ et I^- = 0 entraîne l'augmentation de la vitesse initiale de la réaction

⇒ $t_{1/2}$ est plus proche de l'axe de $[I^-]$.

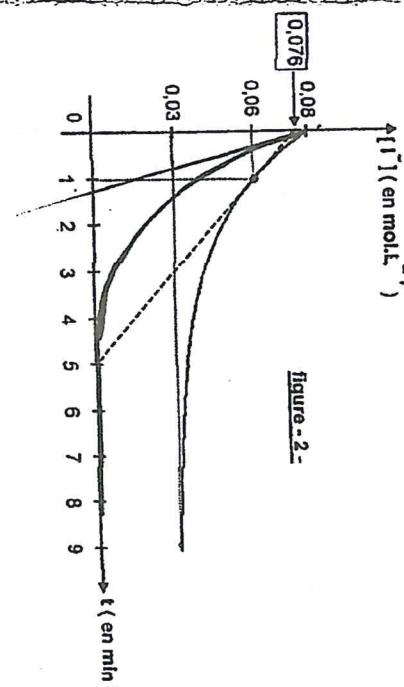
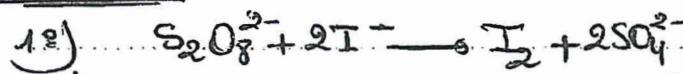


figure - 2 -

Fin

EX 10 № 4

$$\Delta t = 0 \quad C_1 V_1 \quad M_2 \quad 0 \quad 0 \text{ mol}$$

$$\Delta t > 0 \quad C_1 V_1 \quad x \quad M_2 \quad 2x \quad x \quad 2x \text{ mol}$$

$$\Delta t_f \quad C_1 V_1 - x_f \quad M_2 - 2x_f \quad x_f \quad 2x_f \text{ mol}$$

avec C

$$M_2 = C_2 V_2 = 0,5 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

à l'état final $\begin{cases} \eta(SO_4^{2-}) = 2x_f \\ \eta(I_2) = x_f \end{cases}$

$$\begin{cases} \eta(I^-) = 5 \cdot 10^{-3} - 2x_f \\ \eta(SO_8^{2-}) = C_1 V_1 - x_f \end{cases}$$

2^o) a) $\eta(I_2)_f = x_f = 10^{-3} \text{ mol}$

b) $\eta(I^-)_f = 5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

donc I^- ne peut pas être le réactif limitant

c) Comme la réaction est totale et comme $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant alors $M_2(S_2O_8^{2-}) = C_1 V_1 - x_f = 0$

$$C_1 = \frac{x_f}{V_1} = \frac{10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

3^o) a) 1^o méthode $V = \frac{dx}{dt}$

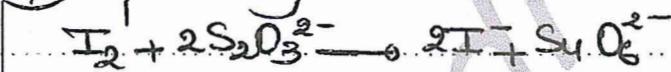
2^o) méthode de la vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 est la limite vers laquelle tend la V_{moy} entre t_1 et t_2 lorsque $t_1 \rightarrow t_2$

$$V(t) = \lim_{t_1 \rightarrow t_2} V_{\text{moy}} = \frac{dx}{dt}$$

b) La vitesse est maximale lorsque la pente de la tangente à la courbe $x = f(t)$ est maximale c'est à $t = 0,5$

$$V(t=0) = \frac{dx}{dt} = \frac{d\eta(I_2)}{dt}$$

$$V(t=0) = \frac{10^{-3} - 0}{4 - 0} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}^1$$

4^o) Eq de dosage:

à l'équivalence

$$\eta(I_2) = \frac{\eta(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_1 V_1}{2}$$

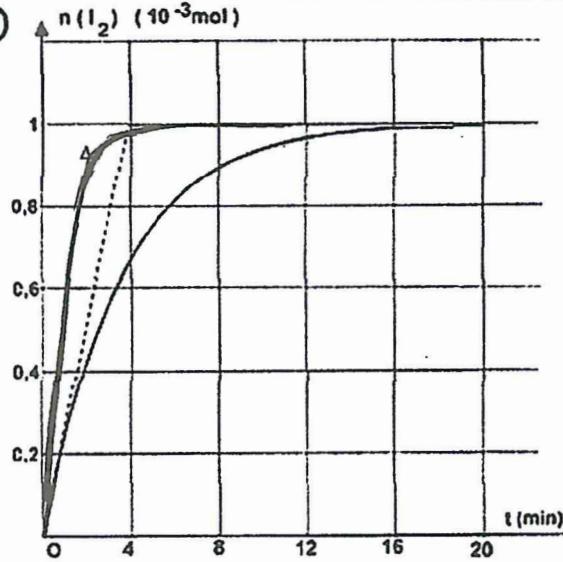
$$V = 2 \frac{\eta(I_2)}{C}$$

$$\Delta t_1 = 8 \text{ min} ; \eta(I_2) = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{donc } V = \frac{2 \times 0,9 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 18 \text{ mL}$$

5^o) a) Température

utilisation d'un catalyseur

b)Δ: tangente à la courbe à $t = 0$

6^o) La concentration du réactif est un facteur cinétique donc la vitesse de la réaction V_r augmente par rapport à l'expérience initiale

• L'avancement molaire reste constante car l'augmentation de la concentration molaire de KI ne pas change le réactif limitant

$$\text{donc } \eta_f(SO_4^{2-}) = C_1 V_1 - X_m = 0$$

$$X_m = C_1 V_1$$

$$= 5 \cdot 10^2 \times 20 \cdot 10^3$$

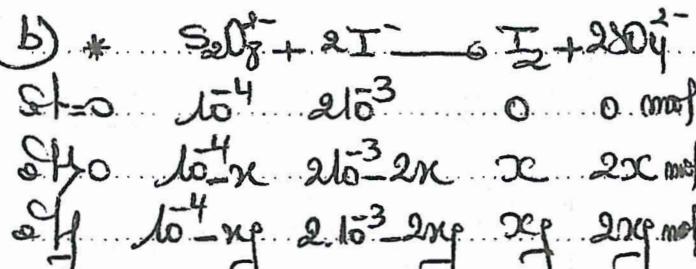
$$= 10^3 \text{ mol}$$

Fin

Ex5 (Principale Thah 2014)

$$1^{\text{er}} \text{ a) } \frac{M_{01}(\text{I}^-)}{2} = C_1 \cdot V_1 \\ = 0,1 \times 20 \cdot 10^3 \\ = 2 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$M_{02}(\text{S}2\text{O}8^{2-}) = C_2 \cdot V_2 \\ = 5 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^3 \\ = 1 \cdot 10^4 \text{ mol}$$



* on a $\frac{M_{01}}{2} = 10^3 \text{ mol} > \frac{M_{02}}{1} = 10^4 \text{ mol}$

donc $\text{S}2\text{O}8^{2-}$ est le réactif limitant

c) * la réaction est totale alors:

$$10^4 \cdot X_m = 0$$

$$X_m = 10^{-4} \text{ mol}$$

2) a) les facteurs évidents mis en jeu au cours des expériences sont : la température, la concentration des réactifs

b) le courbe (c) $\Rightarrow G_3$: car celui travaille à la température la plus élevée et à la concentration des réactifs les plus élevées.

le groupe G_1 et G_2 travaillent à la même température

mais le groupe (G_1) travaille avec des concentrations des réactifs plus élevées \Rightarrow la vitesse de la réaction réalisée par le groupe G_1 est plus élevée que la vitesse de la réaction réalisée par le groupe G_2 .

\Rightarrow courbe (b) $\Rightarrow G_1$

Courbe (a) $\Rightarrow G_2$

c) pour G_1 :

d'après la courbe (b):

$$x_p = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{on a } x_p = X_m \Rightarrow \frac{x_p}{X_m} = \frac{10^{-4}}{X_m} = 1$$

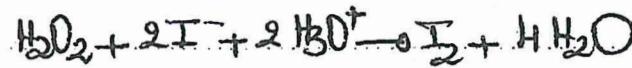
donc la réaction est pratiquement totale

3) a) Fe^{2+} joue le rôle d'un catalyseur

b) G_1 et G_4 travaillent à la même température et même concentrations des réactifs mais G_4 travaille en présence d'un catalyseur donc la vitesse de la réaction réalisée par G_4 est plus élevée donc la réaction réalisée par le groupe G_4 atteint son état final plus rapidement que celle réalisée par le groupe G_1 .

EX6 (Contrôle Math 2015)

1) a)



Etat: n_{O_2} , n_{O_2} excess 0

$$\text{Etat: } n_{O_2} - x \quad n_{O_2} - 2x \quad \text{excess } x$$

$$\text{Etat: } n_{O_2} - 2x \quad n_{O_2} - 2x \quad x$$

b) pour les deux mélange:

$$n_{O_2} = C_2 V_2$$

$$= 0,1 \times 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$b) n_{O_2}(a) = C_1 V_1 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{O_2}(b) = C_1 V_3 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

pour le mélange (H a):

$$n_{O_2} = 10^{-3} \text{ mol} \quad \left\langle \frac{n_{O_2}(a)}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \right.$$

donc H_2O_2 est le réactif limitant.

pour le mélange (H b):

$$n_{O_2} = 10^{-3} \text{ mol} \quad \left\langle \frac{n_{O_2}(b)}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \right.$$

donc H_2O_2 est le réactif limitant.

3) a) La vitesse instantanée

d'une réaction chimique

à un instant t_1 molée $v(t_1)$

est égale à la limite de la

vitesse moyenne entre t_1 et t_2 lorsqu'il tend vers t_1

$$v(t_1) = \lim_{t_1 \rightarrow t_2} v_{\text{moy}} = \frac{dx}{dt}$$

$$b) \frac{dx}{dt} = 0$$

$$v(t=0) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} \text{ : représente la}$$

pente de la tangente à la courbe à $t=0$

(H a)

$$v(t=0) = \frac{6 \cdot 10^{-4} - 0}{5 - 0} = 12 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c) (H b)

$$v(t=0) = \frac{4 \cdot 10^{-4} - 0}{10 - 0} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

c) démontrer une hypothèse qui justifie la disposition relative des deux courbes est la concentration initiale du réactif I^- .

on a $[I^-]$ dans le mélange (H a) est plus grande que $[I^-]$ dans le mélange (H b), par suite la courbe (f1) correspond au groupe (G a)

4) Si $t = 40 \text{ min}$

pour f1

$v_1(t=40 \text{ min}) = 0$: la réaction est terminée

pour f2

$v_2(t=40 \text{ min}) \neq 0$: la réaction n'est pas terminée

Fin