

Exercice 1

Dans un récipient de volume V, on introduit 0,2 mol d'ammoniac NH₃ gazeux et 0,7 mol de dioxygène O₂ à une température T₁. A l'équilibre chimique, il se forme 0,12 mol de dioxyde d'azote gazeux NO₂ selon une réaction endothermique d'équation : $4 \text{NH}_3 + 7 \text{O}_2 \leftrightarrow 4 \text{NO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{gaz})$

1) a) En se servant d'un tableau descriptif d'évolution, déterminer, en mol, la composition finale du mélange. b) En déduire la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction étudiée.

2) A pression constante, on fait varier la température du mélange obtenu à l'équilibre précédent. Le taux d'avancement final de la réaction prend une nouvelle valeur $\tau_f' = 0,4$

a) Déterminer le nombre de mole total de gaz dans le nouvel état d'équilibre.

b) Préciser, en justifiant la réponse, si on a augmenté ou diminué la température du mélange.

3) Dans quel sens se déplace l'équilibre si on augmente la pression du mélange obtenue à la température T₁.

Exercice 2

On dispose d'une série de tubes à essai scellés contenant chacun n₀ moles d'acide méthanoïque HCOOH (A), 3n₀ moles d'éthanol CH₃CH₂OH (B) et quelques gouttes d'acide sulfurique.

1- En utilisant les formules semi développées, écrire l'équation qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système.

Donner le nom du corps organique (E) formé

2- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système et vérifier que le nombre de mole total est invariable au cours du temps.

3- Une étude expérimentale permet de tracer la courbe de variation de la quantité de matière de (A) au cours du temps (figure-1-).

a- Indiquer brièvement la méthode expérimentale utilisée pour déterminer le nombre de mole de (A) présent dans le mélange à un instant de date t quelconque

b- Montrer que la constante d'équilibre K relative à la réaction d'estérification s'écrit sous la forme

$$K = \frac{t f^2}{(1-t f)(3-t f)} \text{ avec } \tau_f \text{ le taux d'avancement final de la réaction.}$$

c- En s'aidant de la courbe donnée, calculer τ_f et vérifier que K est égale à 4

d) Calculer n₀, sachant que l'avancement final est $x_f = 9 \text{ mmol}$.

4- a- Etablir l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la dérivée du nombre de moles de (A) par rapport au temps

b- Expliquer graphiquement comment varie cette vitesse au cours du temps. Calculer sa valeur maximale. Quel est le facteur cinétique responsable de cette variation ?

5- Dans une autre expérience, on mélange n_A = 3.10⁻² mol de (A) et n_B mol de (B). sachant que n_B est inférieur à n_A, déterminer n_B pour que le taux d'avancement final de la réaction soit $\tau_f' = 0,85$.

6- On considère maintenant le système formé par 5.10⁻² mol de (E), 2.10⁻² mol de (B), 5.10⁻² mol d'eau et 2.10⁻² mol de (A).

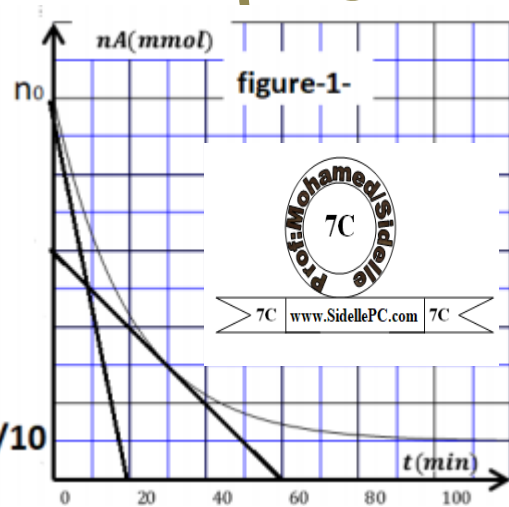
a- Dans quel sens évolue le système ? Justifier.

b- Parmi les trois propositions suivantes, choisir en le justifiant la composition du mélange finale

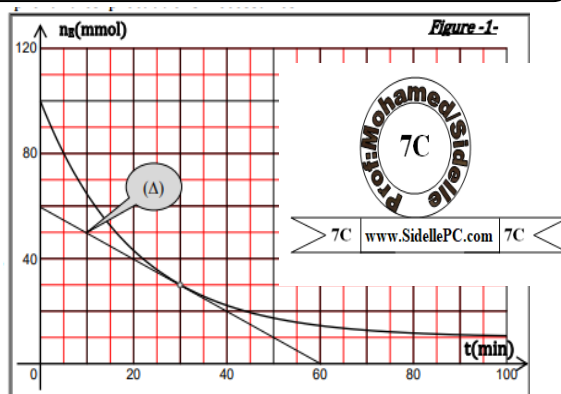
	n _A	n _B	n _E	n(eau)
Proposition(1)	27mmol	24 mmol	46mmol	45 mmol
Proposition(2)	23.3mmol	23.3mmol	46.7mmol	46.7mmol
Proposition(3)	19mmol	31mmol	40mmol	45mmol

Exercice 3

On donne : */ Les masses molaires atomiques : MC = 12 g.mol⁻¹ ; MH = 1 g.mol⁻¹ ; MO = 16 g.mol⁻¹ . */
Masse volumique de l'eau : ρ₁ = 1 g.mL⁻¹. */ Masse volumique de l'éthanoate de 1-méthylpropyle :



$\rho_2 = 0,773 \text{ g.mL}^{-1}$. */ Densité de l'acide organique figurant dans l'exercice : $d = 1,05$. On se propose de réaliser l'hydrolyse de l'ester « Ethanoate de 1-méthylpropyle » utilisé comme additif alimentaire pour parfumer certains sirops ou confiseries. Pour cela, on introduit dans un ballon, en prenant les précautions nécessaires : */ Un volume V_2 de l'ester considéré. */ Un volume V_1 d'eau. On obtient alors un mélange réactionnel initial de volume total $V_T = 49,2 \text{ mL}$. Le mélange est placé dans un bain thermostaté à une température θ_1 . Expérimentalement on suit l'évolution de la quantité de matière de l'ester n_E dans le milieu réactionnel en fonction du temps. On obtient la courbe de la figure -1- sur la quelle est représentée une tangente (Δ) à l'instant de date $t = 30 \text{ min}$.



- 1°) a) Ecrire l'équation associée à la réaction modélisant la transformation d'hydrolyse de l'ester.
- b) Préciser le nom de chacune des espèces chimiques obtenues.
- 2°) Calculer V_2 , ainsi que le nombre de mole initial d'eau.
- 3°) Dresser le tableau d'avancement relatif à la réaction d'hydrolyse réalisée.
- 4°) On constate qu'à la date $t = 100 \text{ min}$, la réaction n'avance plus, calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. Conclure.
- 5°) a) Définir la vitesse volumique V_v de la réaction étudiée. La calculer à $t = 30 \text{ min}$.
- b) Expliquer comment varie cette vitesse au cours du temps. (Deux méthodes sont exigées)
- 6°) Cette réaction conduit à un équilibre chimique appelé dynamique. Expliquer.
- 7°) a) Calculer la constante d'équilibre relative à la réaction étudiée.
- b) A l'équilibre, on ajoute un volume $V_0 = 5,15 \text{ mL}$ d'acide organique, tout en supposant que le volume total reste constant. Que se passe-t-il ? Justifier.
- 8°) Pour améliorer le rendement de cette réaction, c'est-à-dire augmenter la quantité de matière d'acide formé on pense aux opérations suivantes : */ Ajouter un catalyseur : l'acide sulfurique concentré par exemple */ Augmenter la température du milieu réactionnel à une valeur $\theta_2 > \theta_1$. Parmi ces deux propositions, choisir en le justifiant celle qui vous semble raisonnable. En déduire la définition d'un facteur cinétique.

Exercice 4

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions iodures I^- par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 en milieu acide. L'équation de la réaction associée à cette transformation lente et totale est : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ Dans un bécher, on mélange à l'instant $t = 0$, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration molaire C_1 , avec un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire C_2 et quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée, dont on négligera le volume. Par une méthode expérimentale convenable, on suit la formation du diiode I_2 au cours du temps. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de tracer la courbe d'évolution de la concentration molaire de H_2O_2 en fonction du temps. On obtient la courbe $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ de la figure-1-

. Les concentrations initiales des réactifs H_2O_2 et I^- dans le mélange réactionnel, sont notées respectivement $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\text{I}^-]_0$.

1°/ Montrer que $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{C_1}{2}$ et $[\text{I}^-]_0 = \frac{C_2}{2}$

2°/ Dresser le tableau descriptif d'évolution de système.

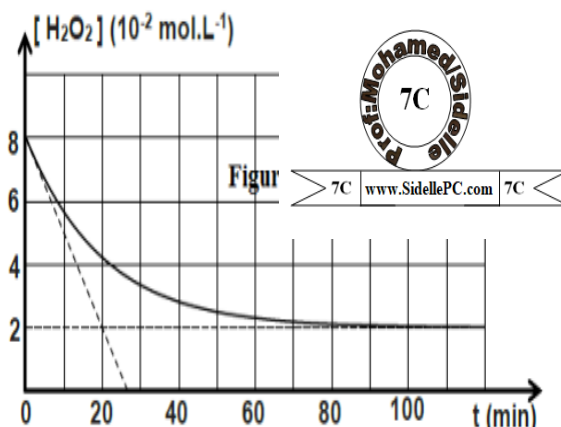
3°/ En exploitant la courbe de la figure :

a- Déterminer la concentration initiale de l'eau oxygénée dans le mélange $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. b- Déduire la valeur de la concentration molaire C_1 .

c- Déterminer l'avancement final de la réaction.

d- Identifier le réactif limitant puis déduire la valeur de la concentration molaire C_2 .

4°/a- Déterminer graphiquement, la valeur de la vitesse



volumique instantanée maximale de la réaction.

- b- Déduire la valeur de la vitesse instantanée maximale de la réaction.
c- Expliquer qualitativement comment évolue la vitesse de la réaction au cours du temps et donner le facteur cinétique responsable à cette évolution.
5°/ Déterminer la valeur de temps de demi réaction $t_{1/2}$ (valeur approximative).

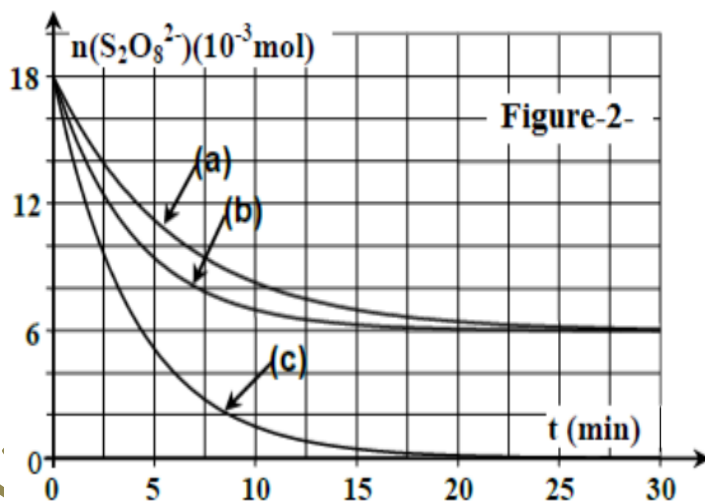
WWW.SidellePC.COM

Exercice 5

Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ - oxydent les ions iodure I^- selon une réaction lente et totale d'équation :
 $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ A la date $t=0$ min et à la température θ_1 , on mélange un volume $V_1=50$ mL d'une solution peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) de concentration C_1 avec un volume $V_2=50$ mL d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration molaire C_2 . La courbe (a) de la figure-2- représente l'évolution de la quantité de matière des ions peroxydisulfate au cours du temps

- 1°/ En exploitant la courbe (a):
a- Calculer C_1 .
b- Justifier que l'ion iodure I^- est le réactif limitant.
c- Déterminer l'avancement final x_f de la réaction.
d- Déduire la valeur de C_2 .
2°/ Les courbes (b) et (c) de la figure-2- représentent l'évolution de la quantité des matières des ions peroxydisulfate au cours du temps pour les deux expériences suivantes:

- ♦ Expérience 1: On ajoute un catalyseur (Fe^{2+}) au mélange initial donnant la courbe (a).
♦ Expérience 2 : On ajoute une quantité des ions iodure I^- au mélange initial donnant la courbe (a).
a- La catalyse ainsi réalisée est-elle homogène ou hétérogène ?justifier.
b- Attribuer à chaque courbe l'expérience correspondante. Justifier la réponse.
c- Calculer la quantité de matière minimale des ions iodure I^- ajouté dans l'expérience 2.



Exercice 6

L'attaque du Zinc par une solution d'acide chlorhydrique est une réaction d'oxydoréduction lente et totale d'équation bilan simplifiée : $Zn(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(gaz) + 2H_2O$ A l'origine du temps ($t = 0$), on laisse tomber une masse $m = 0,556$ g du Zinc en grenailles dans un volume $V = 250$ mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (acide fort) de molarité initiale $C = 0,072$ mol.L (liq) -1 La mesure du volume de gaz H_2 . Dans le tableau suivant, on donne quelques résultats de mesure :

t (min)	1	3	5
V(H ₂) (cm ³)	48	195	204

WWW.SidellePC.COM

dégagé, permet de suivre l'évolution de la réaction au cours du temps.

- 1- Calculer les quantités de matière initiales des réactifs. En déduire l'avancement maximal x_{max}
2- Calculer la quantité de matière de gaz H_2 de la réaction. formée aux instants de dates : $t_1 = 1$ min et $t_2 = 5$ min
3- Compléter le tableau descriptif d'évolution temporelle de l'avancement x de cette réaction

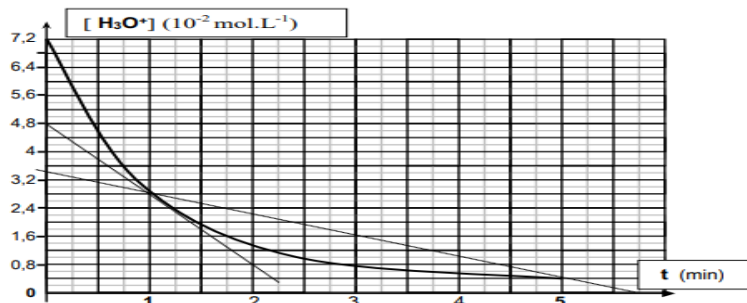
Equation chimique :		$Zn(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(gaz) + 2H_2O(liq)$				
Etat	Avancement	Quantités de matière (en mol)				
Initial $t_0 = 0$	$x_0 =$					En excès
$t_1 = 1$ min	$x_1 =$					
$t_2 = 5$ min	$x_2 =$					



4- La courbe donnée sur la figure – 1 représente la molarité des ions hydronium H_3O^+

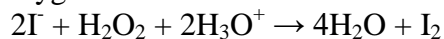
- a- Définir la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 en fonction du temps. (à volume V qui demeure constant) Exprimer cette vitesse en fonction de la molarité instantanée en ions hydronium
- b- Définir la vitesse de réaction $v(t_1)$ Exprimer cette vitesse en fonction de la molarité instantanée en ions hydronium $[H_3O^+]$ et calculer sa valeur

figure -1



Exercice 7

L'équation bilan de la réaction (lente et totale) d'oxydation des ions iodure par l'eau oxygéné en milieu acide est :



On réalise quatre expériences dont les conditions expérimentales sont décrites dans tableau ci après. Les mélanges sont réalisés à date $t = 0$. On note $[I^-]_0$, $[H_2O_2]_0$ et $[H_3O^+]_0$

les concentrations initiales respectives en ions iodure, en eau oxygénée et en ion hydronium dans le mélange réactionnel (de volume V qui demeure constant).

	$[I^-]_0$ en mol.L ⁻¹	$[H_2O_2]_0$ en mol.L ⁻¹	$[H_3O^+]_0$ en mol.L ⁻¹	Température en °C	Catalyseur
Expérience 1	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	20	non
Expérience 2	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	20	non
Expérience 3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	40	non
Expérience 4	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	20	oui

1- Dresser un tableau descriptif d'évolution de l'avancement volumique de réaction au cours du temps (sans faire des calculs).

2- Définir la vitesse volumique initiale de la réaction. L'exprimer en fonction de $[I_2]$ puis en fonction de $[I^-]$

3- On a étudié les variations de la concentration en diiode formé $[I_2]$. au cours du temps pour chacune des expériences et on a construit les graphes (a, b, c et d) « Voir figure –2

a) Déduire, pour chaque expérience, la valeur de son avancement final y_f

b) Comparer, en justifiant la réponse, les vitesses volumiques initiales :

- des expériences 1 et 2.
- des expériences 1 et 3.
- des expériences 2 et 4.

c) En justifiant la réponse, Attribuer à chaque expérience le graphe correspondant.

Figure - 2

